



SÍNTESIS DE UN BIOFLOCULANTE SUSTITUTO DE MUCILAGOS NATURALES EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PANELA

Liliana Marcela Rincón Fuentes

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRÍA EN QUÍMICA

Tunja, 2018



SÍNTESIS DE UN BIOFLOCULANTE SUSTITUTO DE MUCILAGOS NATURALES EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PANELA

Trabajo de Investigación como requisito parcial
Para optar al título de Magister en Química

Liliana Marcela Rincón Fuentes

M. Sc. Lucia Marlen Moreno
Dr. Oscar Julio Medina Vargas

Tunja, 2018

ACTA

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRÍA EN QUÍMICA

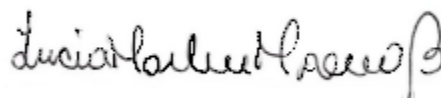
COMITÉ DE CURRÍCULO

El día 13 de noviembre de 2018, el (la) señor (a) Liliana Marcela Rincón Fuentes realizó la sustentación pública de su trabajo de grado titulado Síntesis de un Biofloculante Sustituto de Mucilagos Naturales en el Proceso de Producción de Panela. Los jurados designados según el Artículo 36 del Acuerdo 052 de 2012, acordaron asignar una nota final del trabajo de grado igual a _____, correspondiente a la escala cualitativa de _____ (Artículo 40 del Acuerdo 052 de 2012).

Para constancia de lo anterior, firman:

Decano de la Facultad de Ciencias

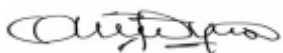
Director Escuela de Posgrados



Coordinador Programa de Maestría
Química

Director Académico del Trabajo de
Grado

Jurado 1



Jurado 2

Co- Director del Trabajo de Grado

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a mis padres Luz Stella Fuentes y Ángel Rincón, a mi familia, a mi abuelita María Antonia Silva, a mi sobrina Gabriela mi motivo por superarme, a mi angelito que está en el cielo y a cada una de las personas que me han acompañado y apoyado en la constante lucha por superarme y lograr cada uno de mis sueños y metas. Gracias a todos ellos.

AGRADECIMIENTOS

M. Sc.. Lucia Marlen Moreno y Dr. Oscar Julio Medina Vargas y a el grupo de Al grupo de Investigación en Química y Tecnología de Alimentos (GIQTA) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), por su respaldo y guía en el planteamiento de la investigación.

La dirección de investigaciones por la gestión de recursos para llevar a cabo esta investigación.

Al Incitema de la UPTC, por su colaboración en el desarrollo de caracterización de las muestras

A la Ingeniera Karol Sarasty Zambrano, de Fedepanela por el acompañamiento al Trapiche Buena Vista en el municipio de Santana Boyacá, y a don Rodolfo Peña por permitirme la toma de muestra de jugo de caña de azúcar en su trapiche.

Final mente, gracias a todos y cada una de las personas que me colaboraron en la realización del mi proyecto con su apoyo, con préstamo de equipos o materiales para poder desarrollar satisfactoria mente mi tesis mil gracias.

RESUMEN

La panela es producida en 30 países, Colombia es el segundo país productor de panela después de la India. En el proceso de producción de panela se genera biomasa residual en la molienda para la extracción de los jugos de caña de azúcar, que generan problemas a los productores quienes lo utilizan como combustible para el calentamiento de las hornillas en el proceso de producción, generando gases tóxicos (CO_2). El bagazo en su pared celular contiene celulosa, uno de los polímeros más abundantes de la naturaleza, ofreciendo alternativas en las industrias de alimentos y conservación del medio ambiente. Otro inconveniente para los productores de panela es en el proceso de clarificación, se utilizan mucílagos vegetales propios de cada región como el balso, guácimo y caldillo los cuales se ha visto afectados por su uso indiscriminado lo que ha llevado a subir su costo y utilizar floclulantes alternativos. Se plantea una un floclulante catiónico a partir de biomasa residual de bagazo de caña de azúcar, realizando una extracción de celulosa de la biomasa y realizando una modificación química selectiva de la celulosa dialdehído catiónica (CDAC), y comparando la floclulación del floclulante catiónico con el balso traído del trapiche Buena Vista en el municipio de Santana Boyacá. Se caracterizó la celulosa y CDAC por técnicas como Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), Raman, Difracción de rayos-X (DRX), se realizó un estudio a las propiedades térmicas por termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) corroborando la extracción exitosa de celulosa con un rendimiento del 50% y la modificación a CDAC, la capacidad clarificante del floclulante catiónico es eficiente comparado con el balso nativo de la región de Boyacá.

ABSTRACT

Panela is produced in 30 countries; Colombia is the second producer of panela after India. In the panela production process, residual biomass is generated in the mill for the extraction of sugarcane juices, which generate problems for the producers who use it as fuel for the heating of the burners in the production process, generating gas toxic (CO₂). The bagasse in its cell wall contains cellulose, one of the most abundant polymers in nature, offering alternatives in the food and environmental conservation industries. Another disadvantage for panela producers is in the process of clarification, vegetable mucilages from each region are used, such as balsa, guácimo and caldillo, which has been affected by its indiscriminate use, which has led to an increase in its cost and use alternative flocculants. A cationic flocculant is proposed from residual biomass of sugarcane bagasse, performing a cellulose extraction of the biomass and carrying out a selective chemical modification of the cationic dialdehyde cellulose (CDAC), and comparing the flocculation of the cationic flocculant with the balsa brought from the trapiche Buena Vista in the municipality of Santana Boyacá. Cellulose and CDAC were characterized by techniques such as infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR), Raman, X-ray diffraction (XRD), a thermal properties study by thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry. (DSC) corroborating the successful extraction of cellulose with a yield of 50% and the modification to CDAC, the clarifying capacity of the cationic flocculant is efficient compared to the native balsa of the Boyacá region.

INDICE DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN -----	1
2	MARCO CONCEPTUAL -----	2
2.1	Panela -----	2
2.2	Poliacrilamida -----	4
2.3	Acrilamida -----	4
2.4	Balso <i>Helicarpus americanus L</i> -----	8
2.5	Celulosa -----	9
2.6	Métodos de análisis -----	11
2.6.1	Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FT-IR) -----	11
2.6.2	Raman -----	12
2.6.3	Análisis termogravimétrico (TGA) -----	12
2.6.4	Parámetro de difracción de rayos-X (DRX) -----	12
3	ESTADO DEL ARTE -----	13
4	OBJETIVO -----	17
4.1	Objetivo general -----	17
4.2	Objetivos específicos -----	17
5	EXPERIMENTAL -----	18
5.1	Extracción de celulosa -----	18
5.2	Síntesis de un biofloculante catiónico -----	19
5.4	Evaluación capacidad clarificante -----	22
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	23
6.1.	Caracterización de celulosa -----	23
6.1.1	Propiedades térmicas de la celulosa -----	24
6.1.2	Estudio de difracción de rayos-X de celulosa -----	26
6.1.3	Análisis Morfológico de celulosa mediante SEM-----	27
6.1.4	Eficiencia de la funcionalización de dialdehído celulosa -----	28
6.1.5	Espectroscopia FTIR -----	34
6.2	Propiedades térmicas del CDAC -----	39
6.2.1	Análisis micro estructural de CDAC mediante microscopía electrónica de barrido SEM -----	40
6.2.2	Estudio de difracción de rayos-X de CDAC -----	41
6.3	Evaluación capacidad clarificante en % de Transmitancia -----	42
7	CONCLUSIONES -----	46
8	REFERENCIAS -----	47
9	ANEXOS -----	51

INDICDE DE FIGURAS

Figura 1	Proceso técnico de producción de Panela -----	3
Figura 2.	Estructura de la poliacrilamida -----	4
Figura 3.	Estructura Química de la Acrilamida (2-propenamida) -----	4
Figura 4.	Ruta química en la formación acrilamida[9] -----	6
Figura 5	Balso <i>Heliocarpus americanus</i> L[15] -----	9
Figura 6.	Estructura celulosa[16] -----	10
Figura 7	Estructura de enlace hidrogeno inter e intramolecular de la celulosa. Líneas discontinuas: enlaces de hidrogeno inter molecular, líneas punteadas enlaces de hidrogeno intra molecular[19]-----	11
Figura 8.	Representación esquemática de las celdas unitarias para las estructuras de celulosa Ia (a) e Ib (b) y el desplazamiento de las láminas de enlace de hidrógeno [19].-----	
Figura 9.	Reacción CHPTAC catonización de nanofibras de celulosa [30]-----	15
Figura 10.	Modificación de celulosa a DAC -----	16
Figura 11.	Síntesis de celulosa DAC a CDAC. -----	16
Figura 12	Espectro FTIR de celulosa obtenida del bagazo de caña de azúcar.	24
Figura 13	TGA-DSC celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar-----	24
Figura 14.	DRX celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar-----	25
Figura 15	SEM Celulosa obtenida del bagazo de caña de azúcar a diferentes aumentos a) de 500 X, b) 1.00 KX, c) 2.00 KX-----	26
Figura 16	Gráficos de ajuste de normalidad (Q-Q plot)-----	27
Figura 17	FTIR Celulosa y DAC-----	28
Figura 18	Infrarrojo celulosa y CDAC-----	35
Figura 19.	Raman celulosa y CDAC-----	36
Figura 20.	Termograma TGA-DSC de la CDAC.-----	38
Figura 21.	Microscopia electrónica de barrido de la celulosa catiónica (CDAC)--	39
Figura 22.	DRX celulosa y CDAC-----	41
Figura 23.	Comparación clarificante del floculante CDAC y la poliacrilamida en jugos de caña de azúcar.Comparacion clafiricante de los floculantes de CDAC, poliacrilamida y blaso-----	42
Figura 24.	a) Solución de Biofloculante CDAC sintetizado. b) Jugo de caña de azúcar clarificado con CDAC. c) Jugo de caña de azúcar clarificado con poliacrilamida. d) Jugo de caña de azúcar clarificado con solución de mucilago extraido de Balso (<i>Heliocarpus americanus</i> L).	44
Figura 25	Trapiche utilizado para la molienda de la caña de azúcar para el proceso de panela en la finca Buena Vista-----	44
Figura 26.	A) Balso utilizado en la clarificación de jugo de panela en trapiches artesanales en el municipio de Santana, Boyacá, en la fina Buena vista, B) macerado en agua y listo para su uso en el proceso de panela.-----	51
Figura 27	Hornillas de calentamiento en los tres pasos de adición del floculante balso a el	52

jugo de panela A) jugo de panela a temperatura ambiente salido del trapiche; B) primera adición del floculante (balso) a una temperatura de 50°C; C) Segunda adición del floculante (balso) y remoción de cachaza en el jugo de Panela a a una temperatura de 70-80°C.-----

Figura 28.	A) Jugo en el proceso de batido después de su clarificación; B) evaporación y concentración del jugo; C) punteo y batido; D) moldeo y producto final (panela)-----	52
Figura 29	A) Bagazo de caña de azúcar utilizado como combustible para el calentamiento de las hornillas en el proceso de panela; B) cachaza extraída de los jugos de caña de azúcar en el proceso de clarificación y utilizada como alimento para los animales (mulas). -----	52
Figura 30.	Biofloculante CDAC utilizado en la clarificación de jugos de caña en el laboratorio de Química y Tecnología de Alimentos GIQTA-----	53
Figura 32.	Jugo clarificado con CDAC laboratorio de Química y Tecnología de Alimentos GIQTA-----	53
Figura 32.	Jugo clarificado con poliacrilamida laboratorio de Química y Tecnología de Alimentos GIQTA-----	54

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	legislación existente en Colombia expedida por el Ministerio de Protección Social sobre panela-----	8
Tabla 2.	Concentración de acrilamida en Panela -----	13
Tabla 3.	Resultados de la oxidación	
Tabla 4.	Asignación las principales bandas de absorción de la celulosa obtenida del bagazo de caña de azúcar-----	23
Tabla 5.	Pérdida de masa, % de humedad y humedad relativa de la celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar-----	25
Tabla 6.	Resultados de la oxidación-----	20
Tabla 7	Estadísticos descriptivos de la variable respuesta transformada-----	28
Tabla 8.	Prueba Shapiro Wilk Supuestos de normalidad.-----	29
Tabla 9.	Modelos-----	30
Tabla 10.	Prueba de Levene de homogeneidad de varianza-----	30
Tabla 11	Test de Welch, pruebas robustas de igualdad de medias-----	30
Tabla 12.	Pruebas de post hoc de Tukey, comparaciones múltiples-----	31
Tabla 13.	Segundo modelo-----	31
Tabla 14.	Prueba de Levene, determinación de homogeneidad de varianzas-----	32
Tabla 15.	Prueba post hoc de Tukey, comparaciones múltiples factor tiempo-----	32
Tabla 16.	Modelo 3-----	33
Tabla 17.	Prueba de Leven factor peryodato de sodio (NaIO ₄)-----	33
Tabla 18.	Anova de un factor, tratamientos del factor de NaIO ₄ .-----	33
Tabla 19.	Prueba Post hoc de Tukey, tratamientos de factor de NaIO ₄ -----	34
Tabla 20	Asignación las principales bandas de absorción de la celulosa catiónica	36
Tabla 22.	Asignación las principales bandas de absorción del RAMAN de la celulosa y CDAC según lo describe Viera et.al (2007). Tabla 21. Pérdida de masa, % de humedad y humedad relativa del CDAC-----	38
Tabla 23.	Porcentaje de transmitancia de muestras del trapiche semi- artesanal Buena Vista en Santana Boyacá.-----	43
Tabla 24	Comparación capacidad clarificante en % de transmitancia de los floculantes CDAC y poliacrilamida.-----	43

1. INTRODUCCIÓN

La panela se produce en 30 países y Colombia es el segundo país productor a nivel mundial, con una producción que se acerca los 13 millones de toneladas anuales [1]. El cultivo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L) fue introducido durante la época de la conquista española a América; de este cultivo se extraen los jugos de la caña de azúcar para la producción de panela que es un alimento obtenido del jugo de la caña de azúcar. Con la caña llegaron también los trapiches y el proceso de la molienda, así como sus productos. La panela se produce especialmente en zonas cálidas, donde el clima es favorable para la cosecha de la caña de azúcar, aproximadamente al año de maduración la caña se corta para la producción de panela. La panela se diferencia del azúcar blanco y rubio, además de su apariencia física, en su composición química, al contener no solo sacarosa, sino también glucosa y fructosa y diversos minerales, grasas, compuestos proteicos y vitaminas. La panela tiene diferentes presentaciones como en bloques, pastillas o en polvo.

Durante del desarrollo tecnológico del proceso de elaboración de panela, uno de los mayores problemas se encuentra en la etapa de clarificación que consiste en retirar los sólidos suspendidos presentes en el jugo de la caña. En algunos trapiches paneleros se adicionan mucilagos naturales de plantas propias de cada región de producción, como Cadillo (*Triumfetta láppulal*), el Guásimo (*Guazuma ulmifolia* Lam) y el Balso (*Heliocarpus americanus* L.); la adición de estos mucilagos ha generado problemas en su producción ya que por su uso indiscriminado, y su valor se ha incrementado, lo que ha llevado a reemplazarlo por floclulantes sintéticos como poliacrilamida en algunos trapiches y en industrias paneleras.

El polímero poliacrilamida según la norma se utiliza como floclulante en las industrias alimentarias y en el tratamiento de aguas potables. El uso de la poliacrilamida en el proceso de floclulación en panela, ha generado polémicas, formando productos peligrosos con probables consecuencias críticas para el consumidor [2]. Por otro lado el uso de polímeros derivados del petróleo son cuestionados por su alto impacto ambiental y baja biodegradabilidad.

La acrilamida es neurotóxica para humanos y se ha demostrado también que es cancerígena en ratas [2]. La norma general FDA CFR 173.5 establece que la mayor parte del floclulante polimérico está compuesto por su monómero acrilamida. Al respecto, señala, en el parágrafo (a) inciso (1), que cuando se usa poliacrilamida como floclulante en la clarificación del jugo de azúcar la cantidad de floclulante no debe exceder los 500 ppm en peso en jugos de azúcar [2]. Por el uso cuestionado de poliacrilamida y posible disminución en la población de especies como *Heliocarpus americanus* L. se plantea la conveniencia de sintetizar floclulantes alternativos derivados de biomasa natural, que logren el mismo efecto de los derivados de los mucílagos naturales y la poliacrilamida grado alimenticio, sin modificar las propiedades de la panela.

En este trabajo se contribuyó a la Seguridad Alimentaria en Boyacá mediante la síntesis de un floculante a partir de biomasa de bagazo de caña de azúcar, como estrategia para su uso en el proceso de producción de panela y como un aporte de la Química a la solución del problema en el proceso de floculación que se presentó en los siguientes términos: *¿En qué medida el floculante catiónico sintetizado a partir de celulosa por procesos de oxidación química selectiva, es una alternativa eficiente al uso del mucilago de Balso (*Heliocarpus americanus* L.), en la producción de panela?*

2. MARCO CONCEPTUAL

2.1. PANELA

La producción de panela es una de las agroindustrias rurales de mayor tradición en los países tropicales, denominada “chancaca” en Argentina y Bolivia, “piloncillo” en México, “rapadura” en Brasil y República Dominicana y “papelón” en Venezuela en algunos países de América Latina y “gur” o “Jaggery” en Asia, es un producto alimenticio que se obtiene de jugo de caña de azúcar, (*Saccharum officinarum* L), pero es más pura que el azúcar porque es el resultado exclusivo de la evaporación de los jugos de la caña y de la siguiente cristalización de la sacarosa, sin que se someta a procesos de refinado o centrifugado o a otro proceso químico; por esta razón, la panela es un producto natural que mantiene todos los nutrientes de la caña de azúcar [2]. Su presentación común al consumidor es en forma de bloques sólidos, aunque últimamente también se comercializa en forma granulada [3].

El proceso de elaboración de la panela consiste en el corte de la caña, molienda, pre limpieza, clarificación del jugo de caña y evaporación del jugo hasta obtener una miel concentrada (más de 90°Brix), la cual se agita, moldea y enfría para lograr la solidificación, como se esquematiza en la figura 1. En la elaboración de panela se destaca un intervalo de pH entre 5,2 a 6,2 en las diferentes etapas del proceso, valores superiores o inferiores a este intervalo presentan problemas de calidad en el producto final [1].

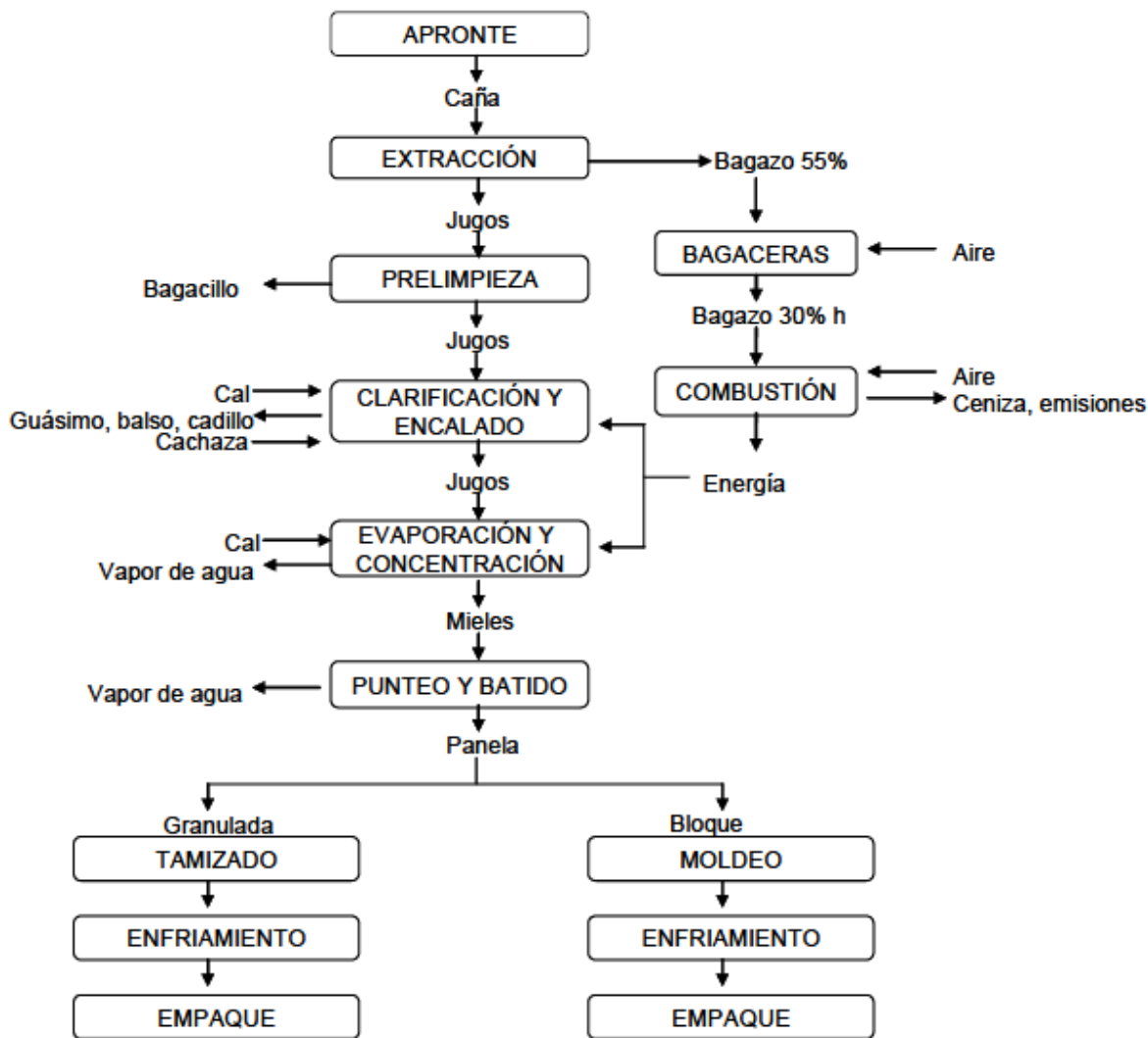


Figura 1. Proceso técnico de producción de Panela.[1]

La etapa de clarificación se realiza agregando floclulantes a altas temperaturas, con el fin de eliminar impurezas y concentrar el jugo de caña. La clarificación consiste en la eliminación de las cachazas o sólidos en suspensión tales como bagacillos (material lignocelulósico), hojas, arenas, tierra, sustancias coloidales y sólidos solubles presentes en el jugo de la caña. La clarificación de los jugos ocurre gracias al efecto combinado de temperatura suministrada del proceso y la acción floclulante de algunos aditivos de origen vegetal (mucílagos vegetales) como los cadillos, el balso, el guásimo [1]. Los mucílagos son sustancias extraídas de los tallos y hojas, estos se adicionan directamente en el jugo cuando alcanzan temperaturas entre 50°C y 85°C, donde a los 75°C se retiran las impurezas denominadas “cachaza negra” y a los 95°C se retira la “cachaza blanca”; la cual se separa del jugo limpio por métodos físicos [2]. Se ha utilizado otro floclulante en algunos trapiches y en industrias como sustituto de los mucílagos naturales como floclulante catiónico poliacrilamida tanto en la producción de panela como de azúcar.

2.2. Poliacrilamida

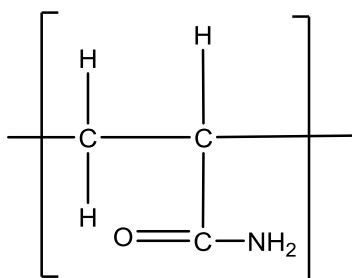


Figura 2. Estructura de la poliacrilamida.

La poliacrilamida es empleada principalmente en tratamiento de aguas, como floculante para el agua potable, aguas residuales y lixiviados de residuos sólidos. En procesamiento de alimentos se permite su uso como floculante, a pesar de la toxicidad y posible efecto carcinogénico en humanos, por su degradación en su monómero la acrilamida [4]; sumado a esto es bien sabido que los alimentos procesados a alta temperatura y con contenido de almidón y presencia de asparagina pueden producir este monómero [2]. La poliacrilamida es un polímero, no biodegradable, conformado por varias subunidades de monómeros de acrilamida, como la estructura mostrada en la figura 3.

2.3. Acrilamida

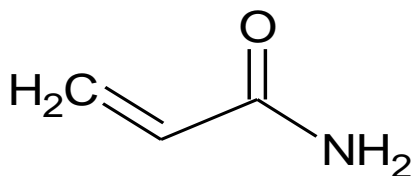


Figura 3. Estructura Química de la Acrilamida (2-propenamida)

La acrilamida es un monómero sintético precedente del polímero poliacrilamida, La acrilamida (2-propenamida) es una molécula que contiene un doble enlace electrófilo y un grupo amida, como se presenta en la figura 3. Es un compuesto químico de color blanco e inodora; a temperaturas superiores a 84,5°C sufre polimerización espontánea. La acrilamida ha sido utilizada en grandes industrias y en el medio ambiente [5]. Su principal uso es en la elaboración de papel, tintes y artículos de aseo, también se emplea como floculante en aguas potables y tratamiento de aguas residuales [6].

La acrilamida es soluble en agua, etanol, metanol, dimetiléter y acetona; no es soluble en heptano ni benceno. En estado sólido, es estable a temperatura ambiente, se polimeriza

rápidamente al alcanzar el punto de fusión o al ser expuesto a la luz ultravioleta, pero puede polimerizarse violentamente cuando se mezcla o expone a agentes oxidantes [2].

En los alimentos, la acrilamida se deriva en gran medida de reacciones inducidas por el calor entre el grupo α -amino del aminoácido asparagina y el (los) grupo(s) carbonilo de los azúcares reductores, como la glucosa. Las fuentes secundarias incluyen reacciones análogas en las que participan varios otros aminoácidos libres y compuestos de carbonilo. En los alimentos no calentados se espera que la reducción del contenido de asparagina y / o glucosa, de como resultado alimentos con baja acrilamida. La información disponible sobre las manifestaciones adversas de acrilamida y su principal metabolito, glicidamida, indica que la neurotoxicidad es un efecto documentado en epidemiología humana, Sin embargo, los estudios de toxicidad reproductiva, genotoxicidad y carcinogenicidad son posibles riesgos para la salud humana solo sobre la base de estudios con animales [7].

En el ámbito colombiano, el Subcomité colombiano del Codex sobre azúcares, “ha planteado la posible presencia de acrilamida en panela que puede ser formada por reacciones químicas entre sus componentes por cambios de temperatura y pH” pero no se encuentran estudios de presencia de acrilamida; no obstante, existe la preocupación de su transformación por efectos de la temperatura (120°C) del proceso de producción de panela. Por eso es importante esta investigación, la cual propone como sustituto de la poliacrilamida, la síntesis de un biofloculante derivado de la celulosa extraída de biomasa residual para utilizar en la clarificación del jugo de caña. La cantidad de acrilamida a la que es expuesta la población al consumir en papas horneadas o fritas, pan, cereales, es de 0,3 y 1,1 mg/kg peso al día, dependiendo sus hábitos alimenticios [8]. Se ha determinado que el posible aporte en la panela tratada con poliacrilamida en la panela tratada Y resultados previos, provenientes de esta Universidad, han generado interés por el posible aporte que la panela tratada con poliacrilamida, puede tener en la salud del consumidor.[9]

La ruta química más probable para la generación de acrilamida se ha identificado a través de la reacción de Maillard, reconocida como el mecanismo principal implicada en las propiedades organolépticas de los alimentos tratados térmicamente [2]. La figura 4 a partir de sus compuestos carbonilos (preferiblemente un α -hidroxicarbonilo) con asparagina tratados térmicamente da la forma de una base de Schiff descarboxilado [10].

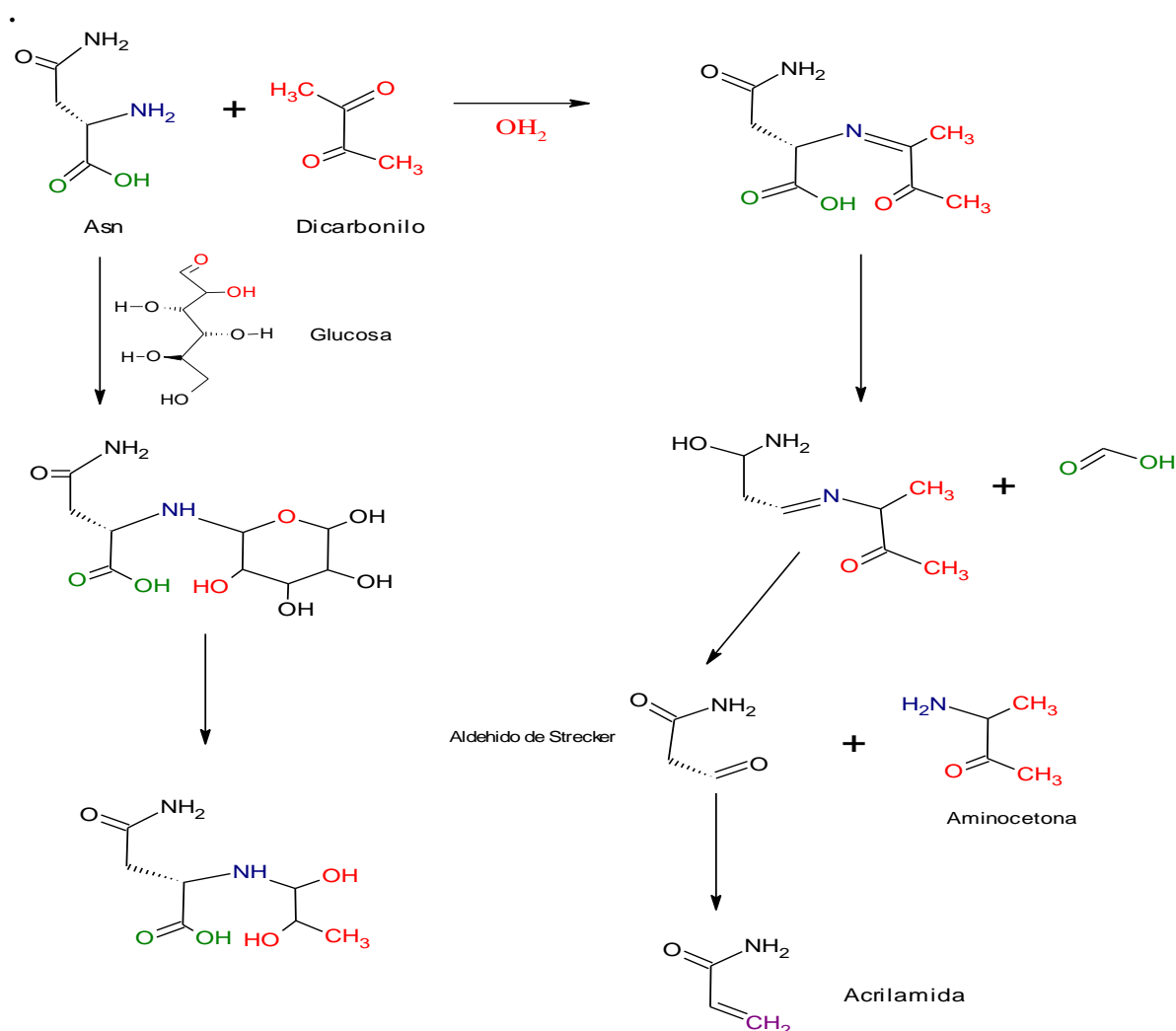


Figura 4. Ruta química en la formación de acrilamida[9].

La reacción de formación de acrilamida está asociada a la degradación de Strecker para los aminoácidos. Estos intermediarios son descarboxilados y desaminados para formar un aldehído. Este aldehído se obtiene desde la metionina para producir el metional desde el grupo amino. Sin embargo, esta reacción puede estar limitada por el requerimiento de ion amonio que reacciona fácilmente con grupos carbonilos y otros grupos intermedios de la reacción de Maillard [13].

La posible formación de acrilamida en la pánola, se genera por dos rutas, por la reacción de Maillard o por la adición de poliacrilamida (como floculante en su proceso de elaboración), quedando residuos de su monómero la acrilamida, se busca una solución al tratamiento sobre la calidad y seguridad de los alimentos debido a que la acrilamida forma parte de los componentes sospechosos de que según la FAO, OMS y IARC [2]. En este trabajo se plantean nuevas alternativas al uso de polímeros como la poliacrilamida y a

mucilagos vegetales como el *balso*, que se usan como floculante en alimentos y aguas residuales; de esta manera, se logrará dar un valor agregado a residuos agroindustriales con alto contenido de celulosa como hojas de piña, bagazo de caña de azúcar, algodón, entre otros, que normalmente se disponen como residuos contaminantes, sin un proceso de revalorización adecuado.

A. Colombia ha realizado estudios sobre la formación de acrilamida en la panela generando normas sobre el uso de poliacrilamida en la industria alimentaria. La producción de panela en Colombia está controlada por la LEY 40 DE 1990 por la cual se dictan normas para la protección y desarrollo de la producción de la panela y se establece la cuota de fomento panelero, cuenta especial de carácter parafiscal, y que de acuerdo con las disposiciones legales sus recursos deben invertirse en planes y proyectos que beneficien el sub-sector panelero.

B. Colombia presentó una propuesta ante la Comisión del Codex Alimentarius en su 34° periodo de sesión en Ginebra (Suiza), para elaborar la Norma Internacional Codex sobre Panela. Norma General de Aditivos Alimentarios del Codex-NGAA (CODEX STAN 192-1995), encontrando que a nivel nacional se encuentra permitido el uso de “Poliacrilamida” como aditivo; sin embargo, se ha restringido a nivel mundial al ser tóxica como lo muestra la agencia internacional de investigación sobre el cáncer (IARC), en 1994 clasificó la molécula de acrilamida como sustancia carcinógena en humanos. Estudios realizados en ratones, evidencia la formación de tumores causados por acrilamida en diversos órganos como el pulmón, útero, piel y cerebro entre otros [11], es necesario evaluar los niveles de acrilamida presentes en la panela, para saber la cantidad a la cual el consumidor está expuesto [3].

C. El reglamento (CE) N° 1272/2008, sobre sustancias de riesgo, ha clasificado el monómero de acrilamida como carcinógeno de categoría 1B-H350 y mutágeno de categoría 1B-H340 en humanos (reglamento CE N°1272/2008) [12].

D. En la actualidad, no existe reglamentación que establezca los límites máximos de acrilamida en los alimentos de manera concluyente; sin embargo, diversas organizaciones nacionales e internacionales así como grupos de expertos a través de proyectos de investigación, han optado por crear estrategias eficaces de mitigación y actividades de seguimiento de valores de acrilamida para resolver el problema, donde el valor máximo permitido de acrilamida es de 500ppm [13].

Organismos internacionales como la comisión del Codex Alimentarius que regulan la existencia de sustancias no permitidas en Alimentos. En el año 2009 presentó un Código de Prácticas (CAC/RCP 67-2009) con la finalidad de orientar a las autoridades de los de acrilamida en productos a base de papa y de cereales [2].

E. La OMS en junio de 2002 organizó una reunión conjunta FAO/OMS, en la que se recomienda establecer una red informática internacional a compartir datos pertinentes e investigaciones sobre acrilamida en los alimentos, en lo que se creó una red informática

sobre países y a los fabricantes, así como a otros organismos pertinentes, para prevenir y reducir la formación acrilamida en los alimentos (Acrylamide Infonet, 2002). Posteriormente, a solicitud del Codex Alimentarius, el JECFA llevó a cabo una evaluación de riesgos en febrero de 2005 en Roma, donde se alcanzaron las mismas conclusiones que en la anterior reunión de la OMS[2].

Tabla 1. Legislación existente en Colombia expedida por el Ministerio de Protección Social sobre panela[2].

Legislación sobre panela Resolución y año	Objeto
Resolución 779 de 2006 (1)	Por la cual se establece el reglamento técnico sobre los requisitos sanitarios que deben cumplir en la producción y comercialización de la panela para consumo humano y se dictan otras disposiciones
Resolución 3462 de 2008 (38)	Por la cual se modifica el parágrafo del artículos 9° y el artículo 15 de la resolución 779 de 2006 y se dictan otras disposiciones
Resolución 4121 de 2011 (40)	Por la cual se modifica parcialmente la resolución 779 de 2006, modificadas por las resoluciones 3462 de 2008 y 3544 de 2009

En Colombia el artículo 6° de la Resolución 779 de 2006 establece como aditivos permitidos en la elaboración de panela las siguientes tres clases funcionales: reguladores de pH, antiespumantes y clarificantes, en los cuales se encuentra la poliacrilamida [2].

2.4. *Balso *Heliocarpus americanus* L*

La industria panelera utiliza mucilagos para la clarificación en el proceso de elaboración de panela, la corteza se macera desprendiendo una sustancia viscosa, que al ser mezclada con agua, cambia de color y viscosidad, la cual se adicionado al jugo de la caña de azúcar destinado a la fabricación de panela [1]. Por tradición muchos trapiches artesanales usan el balso (*Heliocarpus americanus* L). Se encuentra en bosques secundarios, en altitudes que oscilan entre 500 y 2500 msnm, componente natural de los bosques nativos de las tres cordilleras (occidental, central y oriental) Colombianas y la Sierra Nevada de Santa Marta[1]. Es un árbol ginomonóico (flores femeninas o pistiladas y flores hermafroditas en la misma planta) (Figura 5). En Colombia se encuentra desde los 0 a 2600 msnm, en un rango de precipitación que va desde los 1500 hasta los 2500 mm/año y una temperatura que varía entre 18,5 y 21 °C [14]. El balso alcanza alturas entre 10 y 25 m, con un fuste de 15 m, así como de 20 a 80 cm de diámetro a la altura del pecho; con copa en forma de paraguas, tronco recto y cilíndrico, ramificado a baja altura; corteza blanco-grisáceo; hojas simples, alternas, con tres lóbulos acuminados, con bordes serrados y base cordada, pecíolo largo, pubescente[15].



Figura 5. Balso (*Heliocarpus americanus* L.)[15]

2.5. Celulosa

La celulosa es un polímero natural de los más abundantes, presenta una estructura semicristalina, comprende una región cristalina y regiones amorfas dentro de la microfibrillas, el grado de cristalinidad nativa es generalmente en el rango de 40-70% y depende del origen de la celulosa y el método de aislamiento[16]. Las plantas son las principales productoras de celulosa, siendo el componente principal de las paredes celulares, tiene un papel indiscutible entre las materias primas que se utilizan en un futuro sostenible. En las paredes celulares suele combinarse con lignina, hemicelulosas y agua, de las plantas se producen más de diez mil millones de toneladas de celulosa por año a nivel mundial, es renovable, biodegradable y biocompatible. Se utiliza en diversas aplicaciones en la producción de papel, industria textil, energética, entre otras.

La celulosa es un polisacárido con mayor reserva de carbono orgánico, es un homopolímero lineal y bastante rígido que consta de unidades de D-anhidroglucopiranosas (AGU). Están unidas entre sí por enlaces glicosídicos β - (1 \rightarrow 4) formados entre C-1 y C-4 de fracciones de glucosa adyacentes. En el estado sólido, las unidades AGU se hacen girar 180° con respecto a cada una, debido a las restricciones de β -vinculación. Cada una de las unidades AGU tiene tres grupos hidroxilo (-OH) en posiciones C-2, C-3 y C-6 (figura 6). Los grupos terminales en cada uno de los extremos de la molécula de celulosa son de naturaleza muy diferente entre sí. El (-OH) C-1 en un extremo de la molécula es un grupo aldehído con actividad reductora. Los grupos aldehído forman un anillo de piranosas a

través de una forma hemiacetal intramolecular. Por el contrario, el (-OH) C-4 en el otro extremo de la cadena es un constituyente de (-OH) con contenido en alcohol y, por lo tanto, se denomina extremo no reductor. Los enlaces β 1-4 enlace glucosídico da una formación plana, el numero n de unidades de repetición por cadena, depende de la fuente ya sea por madera o por algodón nativo en la naturaleza, las cadenas lineales se polimerizan formando fibrillas dando una estructura rígida y cristalina [17][18].

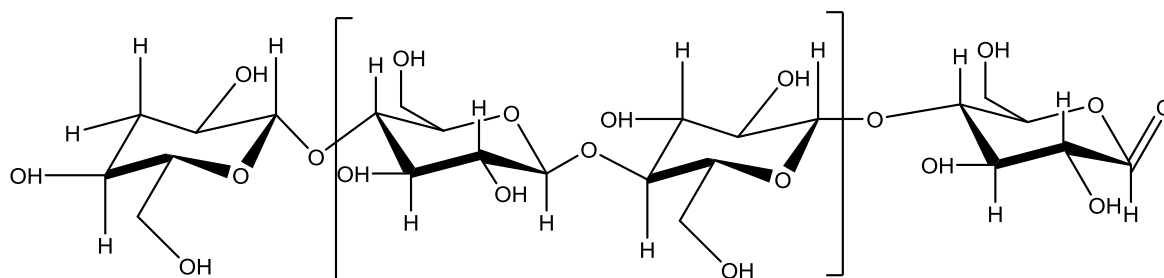


Figura 6. Estructura celulosa [16].

Las moléculas de celulosa tienen una anisotropía intrínseca estructural y debido a los enlaces de hidrógeno intra e inter moleculares, presenta cintas bastante planas, lados con una polaridad marcada; estas características influyen considerablemente tanto en las propiedades microscópicas, como macroscópicas de la celulosa. En un extremo de cada una de las cadenas, está presente un grupo no reductor donde se encuentra una estructura de anillo cerrada. En el otro extremo de las cadenas se encuentra un grupo reductor con una estructura alifática y un grupo carbonilo. Las propiedades humectantes de la celulosa modificada puede atribuirse a la anisotropía estructural como se evidencia en la figura 7 [19].

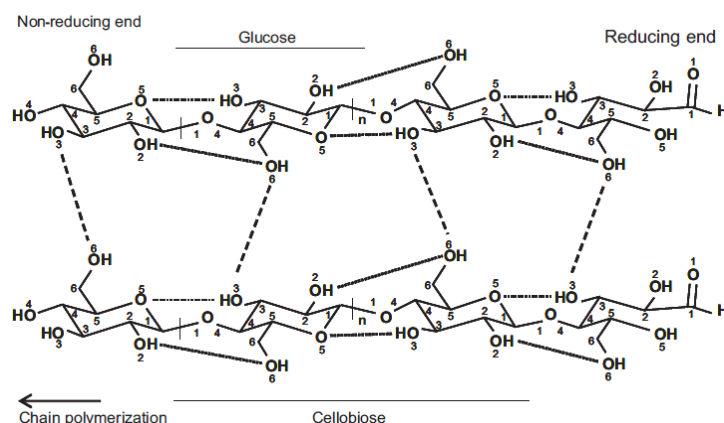


Figura 7. Estructura de enlace hidrogeno inter e intramolecular de la celulosa. Líneas discontinuas: enlaces de hidrogeno inter molecular, líneas punteadas enlaces de hidrogeno intra molecular[19].

Existen diferentes poliformismos de celulosa cristalinas, celulosa I, II, III y IV. La celulosa I y II se encuentran en la naturaleza. La figura 8 presenta una celulosa I se presenta dos alomorfos denominados $I\alpha$ de estructura triclinica y $I\beta$ de estructura monoclinica. El $I\alpha$ es un polimorfo inestable y puede convertirse en $I\beta$ mediante procesos hidrotermicos en soluciones alcalinas [20][19]. El $I\alpha$ contiene una cadena de celulosa en su celda unitaria, con parámetros $a = 0.672$ nm, $b = 0.596$ nm, $c = 1.040$ nm, $\alpha = 118.08^\circ$, $\beta = 114.80^\circ$, $\gamma = 80.375^\circ$. El $I\beta$ contiene dos cadenas celulósicas en su celda unitaria y los parámetros unitarios son $a = 0.778$ nm, $b = 0.820$ nm, $c = 1.038$ nm, and $\gamma = 96.5^\circ$. En los tres planos de la red cristalina la d-distancia aproximada es de 0,39 nm, 0,53 nm y 0,61 nm que corresponden a los planos de red $I\alpha$ (110), (010) y (100) para la estructura triclinica, y los planos de la red cristalina $I\beta$ (200), (110) y (110) para la estructura monoclinica. La principal diferencia entre las estructuras polimorfas $I\alpha$ e $I\beta$ es el desplazamiento relativo de las láminas de celulosa a lo largo del plano de la red (110) en la estructura triclinica y el plano de la red (200) en la estructura monoclinica, llamados planos "hidrogenados" dirección del eje de la cadena como se muestra en la figura 8 [20]. La celulosa II es la forma cristalina termodinámica estable. También puede obtenerse a partir de la celulosa I mediante dos procesos denominados regeneración [20][21].

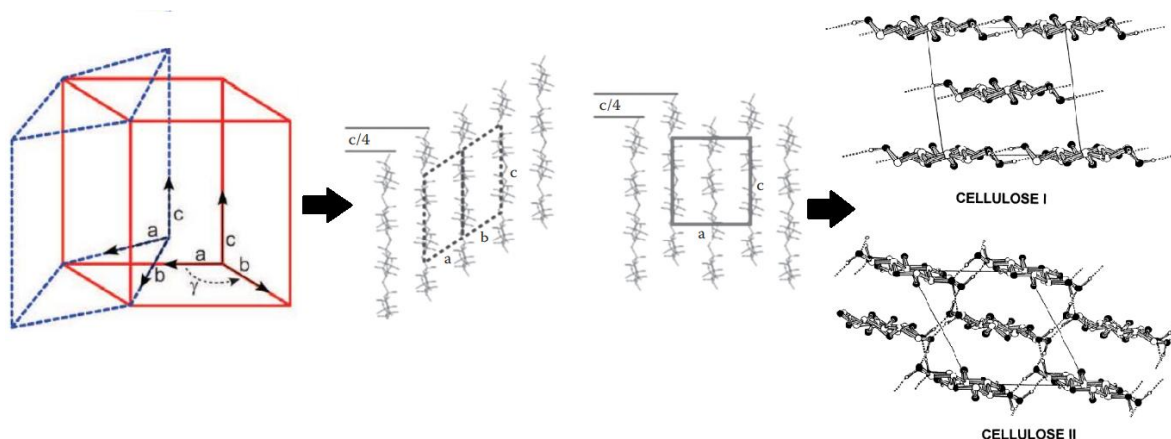


Figura 8. Representación esquemática de las celdas unitarias para las estructuras de celulosa $I\alpha$ (a) e $I\beta$ (b) y el desplazamiento de las láminas de enlace de hidrógeno [22][23][19].

2.6. Métodos de análisis para celulosa

2.6.1. Espectroscopía Itransformada de Fourier (FTIR)

Para evaluar la relación de cristalinidad del infrarrojo (IR) se utiliza la relación entre los las bandas a propuestas por Nelson y O'Connor como índice cristalino total de la celulosa. La banda a 1430 cm^{-1} está asociada con la cantidad de estructura cristalina de celulosa, mientras que la banda a 898 cm^{-1} se asigna a la región amorfa en celulosa. La relación entre las áreas de las bandas se utiliza como un índice de orden lateral. Teniendo en cuenta la movilidad de la cadena y la distancia de enlace, la intensidad del enlace de hidrógeno de

la celulosa está estrechamente relacionada con el sistema cristalino y el grado de regularidad intermolecular; es decir, la cristalinidad. La relación de las bandas de absorbancia se usa para estudiar muestras de celulosa con intensidad del enlace de hidrógeno.

2.6.2. Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente [24].

2.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Técnica utilizada para controlar la masa de la microcelulosa contra el tiempo o la temperatura en una atmósfera específica programada, determinando la composición del material. El TGA permite velocidades de calentamiento y enfriamiento rápido, con un intervalo de temperatura de -150°C hasta 2400°C , evaluando la estabilidad térmica y estudios de oxidación [25].

2.6.4. Parámetros de difracción de rayos-X (DRX)

Determina el índice de cristalinidad y el porcentaje de Índice de cristalinidad (%CI) de la microcelulosa extraída, mediante la comparación con patrones de difracción de rayos X.

Para calcular el CI se usará el método de Segal usando la ecuación [26]:

$$\% C.I = \frac{I_{200} - I_{Am}}{I_{200}} \times 100 \quad \text{Ec 1}$$

Donde I_{Am} es la intensidad de difracción del material amorfo.

3. ESTADO DEL ARTE

La unidad productiva tradicional de panela se conoce como trapiche [17], en el departamento de Boyacá se cuenta con 722 trapiches reportados por el DANE, Fedepanela reporta 567, y la gobernación de Boyacá reporta 714 trapiches [16], siendo una de las actividades más importante en el departamento y generando empleo a muchas familias; la producción de panela requiere solucionar el problema de los floculantes como la poliacrilamida en el proceso para la clarificación.

Colombia ha centrado su atención en la evolución y riesgos que genera el uso indiscriminado de la poliacrilamida como agente clarificante en el proceso de la panela [2]. Durante mucho tiempo la panela se ha fabricado de forma artesanal sin darle valor agregado al producto, ni cambios tecnológicos significativos en su proceso de producción. En el departamento de Boyacá se ha implementado el uso de poliacrilamida sustituyendo los mucílagos vegetales, encontrándose en vía de extinción [10]. Se han realizado pocos análisis a la panela, en la hoya del río Suárez se analizó la panela, donde se encontraron valores de acrilamida como se observa en la tabla 2 [27].

Tabla 2. Concentración de acrilamida en Panela [27].

Panela	Concentración (mg/Kg)
Blanca	2
Negra	1.8
Granulada	1,5
Jugo De Caña	ND

F. las dos últimas reuniones del Subcomité se ha revisado la “Sección de Aditivos”, para este propósito, el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural realizó un cuadro comparativo de los aditivos que se encuentran en la norma nacional (resolución 779 de 2006) y los que se encuentran en la Norma General de Aditivos Alimentarios del Codex-NGAA (CODEX STAN 192-1995), sin embargo en la NGAA se encuentra prohibido [2].

G. La posible degradación de las formulaciones comerciales de poliacrilamida a acrilamida ha sido mundialmente cuestionada al ser degradada por diferentes factores como altas temperaturas a las que es expuesto la poliacrilamida, el peso molecular, composición, tipo de síntesis, contenido de oxígeno y presencia de impurezas. El nivel de monómero en los polímeros comerciales ha sido un tema de discusión especialmente cuando existe contacto directo con el hombre. la Norma Técnica Colombiana (NTC) 2369 [28], los agentes floculantes derivados de la acrilamida tendrán un contenido de monómero residual inferior a 500 mg/kg (500 ppm) [10].

Este mismo documento estipula que los agentes floculantes derivados de la acrilamida, utilizados en la clarificación del agua potable y en la elaboración del azúcar de caña, deben ser grado alimenticio [29][30].

Colombia es uno de los mayores productores de panela después de la India, con una producción del 12,1% de la producción mundial en 2001. Colombia ocupa el primer lugar mundial en consumo por habitante con 34,2 kg de panela por habitante al año [31]. La caña de azúcar en la producción de panela participa con el 10,6% de área destinada a cultivos permanentes con 6,3% del área total cultivada en Colombia, ubicada en el quinto lugar de cultivos en el país, siendo mayor al cultivo de café, maíz, arroz y plátano. Es un producto distribuido en la mayoría del país. Se estima que constituye la economía básica de 236 municipios en doce departamentos. La industria panelera es el segundo generador de empleo rural después del café [31].

Por otro lado, existe una preocupación a nivel mundial en el uso de recursos la producción de polímeros sintéticos que se usan como floculantes, lo cual impone la necesidad de buscar alternativas utilizando biomasa residual de la cual se puede extraer la celulosa que es denominada el polímero más abundante de la naturaleza. En los últimos años, se han ido introduciendo mejoras y distintos procesos en la obtención de celulosa y en la modificación de la misma para usos y aplicaciones en las industrias alimentarias, la celulosa fue aislada por primera vez por el químico francés Payen en 1838 que lo extrajo de las plantas verdes e informó de su composición elemental cuatro años más tarde [32], Payen encontró que la celulosa contiene 44 a 45% de carbono, 6 a 6,5% de hidrógeno y el resto consiste en oxígeno. Basándose en estos datos, dedujo que la fórmula empírica era $C_6H_{10}O_5$. Sin embargo, la estructura macromolecular real de la celulosa aún no estaba clara. Haworth propuso una estructura macromolecular similar a una cadena a finales de la década de 1920, mientras que Staudinger entregó la prueba final de la naturaleza altamente polimérica de la molécula de celulosa [25]. La obtención de celulosa implica diversos procesos para la extracción con disolventes de diferentes polaridades para la eliminación de extractivos, estos extractivos en madera tienen un bajo peso molecular. La celulosa contiene sustancias como flavonoides, estilbenos, taninos, sales inorgánicas, grasas, ceras, alcaloides, proteínas, compuestos fenólicos simples y complejos, azúcares simples, pectinas, mucílagos, gomas, terpenos, almidón, glucósidos, saponinas, y aceites esenciales. La composición y cantidad de sustancias extractivas depende de la especie de madera, la edad de la madera y la ubicación en el árbol de donde se extraiga. En la corteza en las plantas en donde se presenta mayor sustancias solubles La longitud de cadena del polímero de celulosa varía dependiendo de la fuente de celulosa [33].

Para la extracción de lignina y hemicelulosa se han utilizados procesos alcalinos, luego por proceso de blanqueamiento donde usan productos químicos basado en cloro, una vez aislada la celulosa es tratada por hidrólisis ácidas en condiciones controladas, las regiones amorfas son destruidas, dejando intactos los segmentos cristalinos [33]. La morfología y propiedades de la celulosa no dependen solo de la fuente de partida sino los diferentes procesos de extracción, los análisis realizados como lo es: , espectroscopia infrarroja y termogravimetría que es realizado a la celulosa extraída, por proceso alcalino y blanqueamiento, para determinar la eliminación de o lignina y hemicelulosa y la celulosa obtenida esta sin impurezas [34]. La celulosa extraída en la referencia es aplicada en

múltiples campos como: cargas de refuerzo en polímeros, embalaje, biomédica, y en el tratamiento de aguas[33].

Se han realizado diferentes estudios en la transformación de la celulosa para floculante en aguas potables y aguas residuales. Uno de los procesos de modificación de celulosa es colocarle cargas positivas (catiónica), para esto utilizaron el reactivo 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (CHPTAC) figura 9, al ser poco toxico y con buena reactividad, esta produce una reacción de esterificación de la celulosa, esta transformación de celulosa cationizada muestra una mejora significativa en el rendimiento de remoción de solidos suspendidos alrededor del 76% [35].

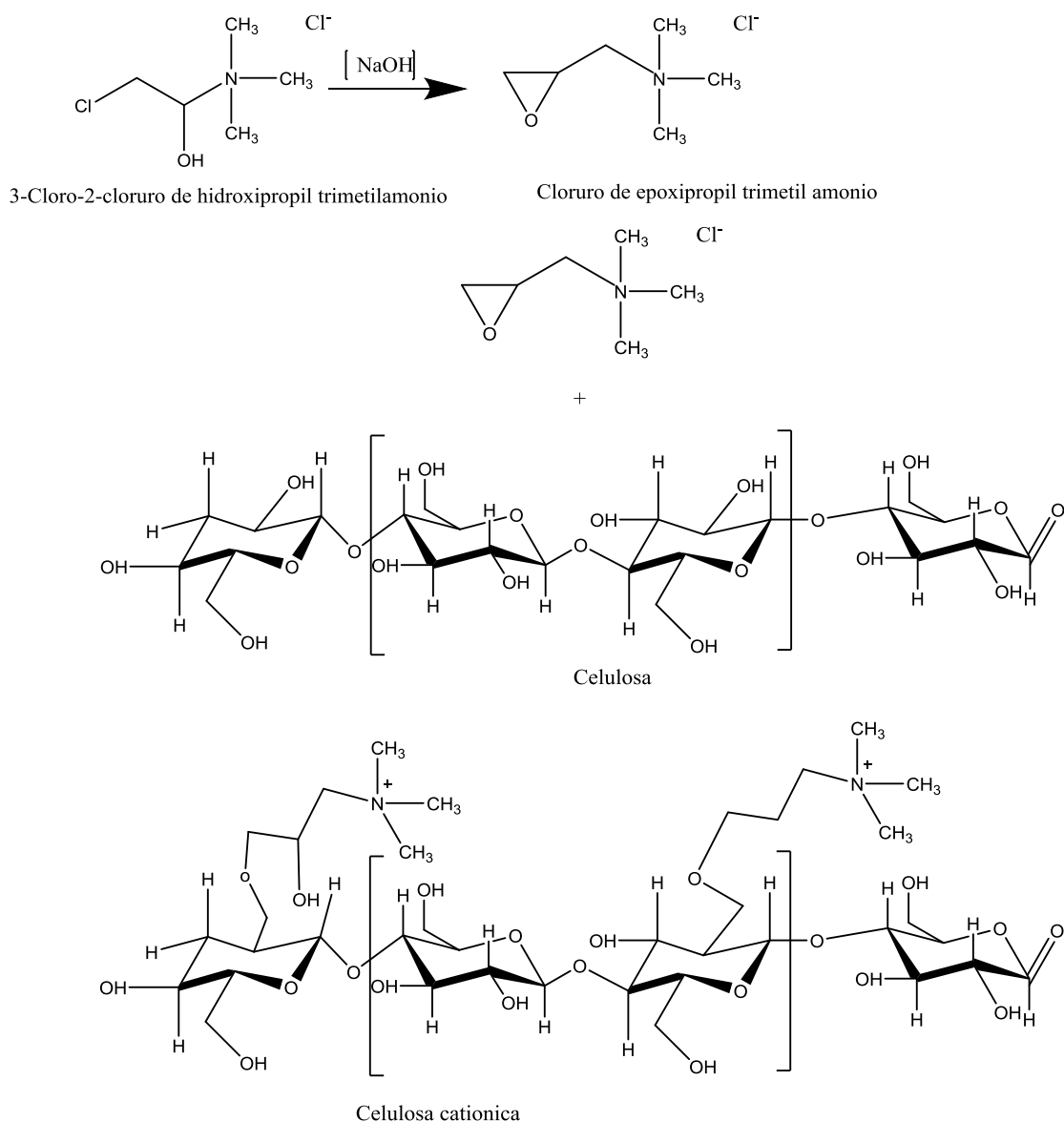


Figura 9. Reacción CHPTAC catonización de nanofibras de celulosa [35].

Uno de los estudios realizados a la celulosa es la modificación de dialdehidocelulosa (DAC) con el reactivo catiónico de Girard T (cloruro de 2 - hidrazinil - 2 - oxoetil) - trimetilazano, GT), el reactivo GT es utilizado para la obtención del dialdehído de celulosa catiónico (CDAC) figura 10, con el fin de obtener derivados de celulosa hidrosolubles altamente catiónicos, la alta densidad de carga son utilizados como agentes floculantes en aguas potables, aguas residuales y fabricación de papel. Conservando un alto potencial de este floculante biopolimérico, favorable al medio ambiente [36].

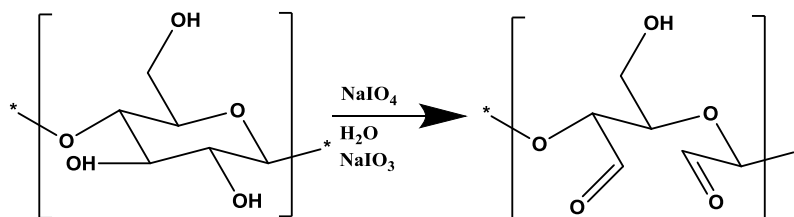


Figura 10. Modificación de celulosa a DAC [36].

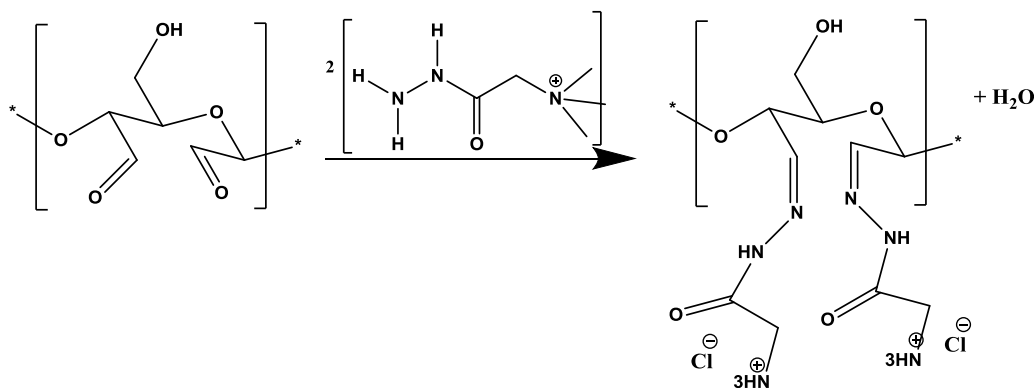


Figura 11. Síntesis de celulosa DAC a CDAC [36].

4. OBJETIVO

4.1 Objetivo general

Evaluar el grado de clarificación de un biofloculante catiónico, sintetizado de celulosa extraída de biomasa residual de bagazo de caña de azúcar, en el proceso de producción de panela.

4.2 Objetivos específicos

Caracterizar la celulosa obtenida a partir de biomasa residual de bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum L.*), por espectroscopia de infrarrojos transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termo Gravimétrico (TGA), Difracción de Rayos-X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Sintetizar un biofloculante catiónico a partir de celulosa extraída de bagazo de caña de azúcar por procesos de oxidación selectiva.

Caracterizar el biofloculante cationizado con mayor contenido de grupos aldehído, por FTIR, MES, DRX y Raman.

Comparar la capacidad clarificante del biofloculante catiónico, mucilago extraído de Balso (*heliocarpus americanus L.*), y poliacrilamida catiónica grado alimenticio en el proceso de elaboración panela.

5. EXPERIMENTAL

5.1. Extracción de celulosa

Para la extracción de celulosa, se escogió como materia prima residuos de biomasa (bagazo de caña de azúcar) generada en el trapiche Buena Vista municipio de Santana Boyacá, se tomaron 8,329 g de biomasa residual secada en horno a temperatura de 45°C y triturada en un molino analítico, hasta un tamaño aproximadamente de 10 micras.

Se realizó un tratamiento alcalino con hidróxido de potasio KOH al 4 % bajo agitación magnética, para la solubilización de lignina y hemicelulosa. Se realizó proceso de blanqueamiento al residuo con peróxido de Hidrogenó H_2O_2 al 5% para romper los compuestos fenólicos y moléculas con grupos cromóforos en la lignina [37]. Se repitió el proceso de blanqueamiento con H_2O_2 y por último se realizó una hidrólisis acida con ácido acético (CH_3COOH) en explosión de vapor por 1 hora a para eliminar minerales e hidrolizar la celulosa amorfa.

5.1.1 caracterización de la celulosa de bagazo de caña de azúcar

- Espectroscopia FTIR.

Se llevó una 2 g de muestra de la celulosa obtenida a partir de bagazo de caña de azúcar al grupo de catálisis perteneciente a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, quienes tomaron el espectro infrarrojo con un espectrómetro Perkin Elmer 1600, con rango de trabajo entre 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Los espectros fueron tomados en el modo de transmisión, usando KBr seco para preparar la muestra en el formato de pastilla transparente.

- Analisis termogravimetrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DSC).

Se realizó el análisis TGA y DSC en el Instituto para la Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales INCITEMA se radico 2 g de la muestra de celulosa extraída, los termogramas de la muestra fueron adquiridos en un analizador termogravimétrico TGA análisis Q600, se usaron crisoles de alumina de 90 μL , para contener la muestra cuya masa estuvo en el orden de los 13 mg. Para todos los ensayos se usó una atmósfera no oxidante con nitrógeno a un caudal de 40 ml min^{-1} y 20 ml min^{-1} de argón como gas de purga. El rango de temperaturas estudiado fue de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}^{-1}$, con objeto de una evaluación precisa de la temperatura a la que se da la mayor pérdida de peso, se evaluaron las curvas del peso con la temperatura (curvas de derivadas termogravimétricas, DSC). La duración aproximada de las medidas fue de unos 70 minutos.

- DRX

Permitió evaluar la formación de las fases, la pureza y morfología de la celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar. Se realizó el análisis de la muestra en el INCITEMA en un equipo PANanalytical X'pert PRO-MPD, dotado con un detector ultra fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano usando una radiación Cu K α ($\lambda=1.54186$ Å) entre 5 y 90° con pasos de 0.02°. se desarrollaron con un voltaje de 40Kv.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El análisis SEM se realizó en el INCITEMA, se adquirieron micrografías en un microscopio CARL ZEISS EVO MA 10. Se usó el modo de alto vacío y un voltaje entre 5 y 15 kV. La muestra de 1 g fue sometida a un recubrimiento de oro usando PVD antes de su análisis por SEM.

5.2 Síntesis de biofloculante catiónico

Obtención de dialdehído celulosa (DAC)

Para la síntesis del biofloculante se siguió la metodología sugerida por Sirviö *et al* [38] que consistió en una oxidación selectiva de la celulosa en los carbonos C₂ y C₃ del anillo glucósido usando peryodato de sodio (NaIO₄) y catalizada con LiCl en una proporción de 1:8. El erlenmeyer en el cual se llevó la reacción se cubrió con papel aluminio para evitar la descomposición foto-inducida del peryodato, la reacción se sometió a agitación magnética durante 2 horas a diferentes temperaturas. Al cabo de las 2 horas se le agregó etilenglicol en exceso para detener la reacción de oxidación y se procedió a lavado con agua destilada.

Para la síntesis se realizó un análisis de datos estadístico descriptivo propuesto en la tabla 3

Tabla 3 Resultados de la oxidación

	Temperatura °C	Tiempo de reacción (h)	NaIO ₄ (g)	[Aldehído] (mmol/g)
DAC 1	75	1	0.1	0,5833
			0.5	0,8416
			1	1,125
DAC 2	65	2	0.1	1,15
			0.5	1,7679
			1	3,675
DAC 3	55	3	0.1	0,7166
			0.5	1,8833
			1	3,0583

Número de observaciones: 27

Tratamientos: 3 por cada factor

Variable Respuesta (Y): Aldehídos*

Factor (τ) = Temperatura (°C)

Factor (α) = Tiempo (h)

Factor (β) = NaIO₄ (g)

μ = Parámetro de escala común en todos los tratamientos (*media global*).

Se desarrollarán 3 tipos de DCA, donde cada factor intervendrá de manera independiente a la variable respuesta, con la finalidad de establecer diferencias o similitudes en los tipos de tratamiento de cada factor con respecto a las observaciones de aldehídos*(Y). Los modelos son los siguientes:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$$

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij}$$

$$Y_{ij} = \mu + \beta_i + \varepsilon_{ij}$$

Para determinar el mejor proceso de oxidación se midió el contenido de grupos aldehídos por gramos de celulosa siguiendo la metodología propuesta por Sirviö [38]. En la cual se realizó la reacción de la oxima con hidroxilamina a pH ácido en agitación magnética por 24 horas y posterior titulación potenciométrica con NaOH 0.1M hasta pH de 3.5. Usando la ecuación 2 que se muestra a continuación.

$$[\text{aldehído}] = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N(\text{NaOH})}{W}$$

Ec 2

Dónde: V NaOH: Volumen (mL) de NaOH gastado

N (NaOH): Normalidad de NaOH

W: Peso seco (gr) del DAC

Determinado el contenido de grupos aldehídos a la celulosa oxidada se procedió a la cationización de la celulosa dialdehído con mayor grado de sustitución, adicionando agua desionizada y 2-hidrazinil-2-oxoetil cloruro de trimethylanion, (reactivo de Girard's, GT) a una relación molar de GT/ aldehído de 1:7.8 a un pH a 4.5. El pH se ajustó con HCl diluido y durante un periodo 4 horas a 20°C con agitación magnética. Se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con isopropanol y se centrifugo. Al precipitado se le realizaron lavados con destilada. El producto catiónico se secó en la estufa a 60°C y se almaceno en un desecador [39][36].

5.3 Caracterización del biofloculante catiónico

Al producto con mayor contenido de grupos aldehído se le realizo la correspondiente caracterización

- espectroscopia FTIR.

Se llevó una 2 gr de muestra cationizada realizado el análisis en el grupo de catálisis perteneciente a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, quienes tomaron el espectro infrarrojo con un espectrómetro Perkin Elmer 1600, con rango de trabajo entre 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹. Los espectros fueron tomados en el modo de transmisión, usando KBr seco para preparar la muestra en el formato de pastilla transparente.

- Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (DSC).

Se realizó el análisis TGA y DSC en el Instituto para la Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales INCITEMA se radico 2 g de muestra cationizada, los termogramas de la muestra fueron adquiridos en un analizador termogravimétrico TA análisis Q600, se usaron crisoles de alúmina de 90 µL, para contener la muestra cuya masa estuvo en el orden de los 13 mg. Para todos los ensayos se usó una atmósfera no oxidante con nitrógeno a un caudal de 40 mL/min⁻¹ y 20 ml min⁻¹ de argón como gas de purga. El rango de temperaturas estudiado fue de 20 °C a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, con objeto de una evaluación precisa de la temperatura a la que se da la mayor pérdida de peso, se evaluaron las curvas del peso con la temperatura (curvas de derivadas termogravimetricas, DSC). La duración aproximada de las medidas fue de unos 70 minutos.

- Difracción de rayos X (DRX)

Permitió evaluar la formación de las fases, la pureza y morfología de la CDAC. Se realizó el análisis de la muestra en el INCITEMA en un equipo PANanalytical X'pert PRO-MPD, dotado con un detector ultra fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano usando una radiación Cu K α ($\lambda=1.54186$ Å) entre 5 y 90° con pasos de 0.02°. se desarrollaron con un voltaje de 40Kv.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El análisis SEM se realizó en el INCITEMA, se adquirieron micrografías en un microscopio CARL ZEISS EVO MA 10. Se usó el modo de alto vacío y un voltaje entre 5 y 15 kV. La muestra de 1 g fue sometida a un recubrimiento de oro usando PVD antes de su análisis por SEM.

- RAMAN

Se realizó el análisis de la muestra cationizada por RAMAN, en el equipo Smartraman DXR, con láser de diodos de 785 nm y un detector ccd, el equipo presente aun refrigerador a -51 °C, se realiza un barrido de la muestra de 50 a 3350 cm⁻¹, a una potencia de 30 kV.

5.4 Capacidad clarificante del floculante catiónico

Para la evaluación de la capacidad clarificante de la celulosa cationizada, se tomaron jugos de caña panelera de la finca BUENA VISTA del municipio Santana Boyacá. Se realizaron ensayos comparativos de clarificación con poliacrilamida catiónica, Balso (*Heliocarpus americanus* L) y la celulosa cationizada sintetizada en este trabajo.

Del trapiche semi-artesanal Buena Vista se trajeron jugos sin tratar, jugos de la primera y segunda etapa de clarificación con Balso (*Heliocarpus americanus* L.), que se realizan a 50°C y 70°C en presencia de cal, CALCICALES, (cal hidratada). Una vez en el laboratorio del grupo de investigación en Química y Tecnología de Alimentos GIQTA, se realizó un barrido a la muestra de jugo sin tratar y se determinó la longitud de onda a la que hay mayor transmitancia en el rango visible entre 380 - 780 nm en un espectrofotómetro de marca Thermo Scientific modelo Genesys 10 S VIS.

Se prepararon 3 soluciones floculantes de: poliacrilamida ASROFLOC SA grado alimenticio utilizado como referencia para fines de comparación a una concentración de 1000 mg/L, mucilago traído del trapiche Buena Vista y biofloculante sintetizado a partir de celulosa extraída de biomasa residual a una concentración de 1360 mg/L teniendo en cuenta su máxima solubilidad.

Para cada solución floculante se tomaron en vasos de precipitado, 5 muestras de 15 ml de jugo de caña de caña sin tratar y se agregaron alícuotas de soluciones floculantes hasta conseguir el porcentaje de transmitancia que presentaron las muestras traídas del trapiche Buena Vista.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización de celulosa

Se usó 8 g de bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.) secado en horno a 60° como materia prima en la extracción de celulosa; al cual se le realizó un tratamiento alcalino con KOH al 4% para solubilización de lignina y hemicelulosa, seguido de un blanqueamiento con H₂O₂ al 5%, y finalmente se hizo una hidrólisis ácida con ácido acético al 1%, con explosión de vapor en una autoclave eléctrica para esterilización a 125 °C. El rendimiento de la extracción fue de 50%, comparado frente al bagazo de caña de azúcar seco.

6.1.1 Composición de la celulosa extraída por espectroscopia FTIR

En el espectro infrarrojo no aparecen las bandas características de lignina a 1730 y 1595 que corresponden a los grupos acetil y vibraciones de anillos aromáticos respectivamente, lo cual sirvió para evidenciar la eliminación de la lignina por la metodología aquí propuesta [37].

En la tabla 4 se observan bandas a 3322.32, 1053.92 y 893cm⁻¹ que son asociadas a los grupos –OH, responsables de la hidrofiliidad de los enlaces hidrogeno intramoleculares, estiramiento simétrico del alcohol primario y enlaces β-(1→4) – glucosídicos respectivamente de la celulosa [40][41][42]. A 2893.71 cm⁻¹ se encuentra la banda asociada a estiramientos en CH, CH₂ y CH₃, que indica la conversión completa de la celulosa tipo I a celulosa tipo II después de la hidrólisis alcalina, figura 12 [43][44].

Tabla 4. Bandas de absorción en el espectro de celulosa de bagazo de caña de azúcar

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación bandas de adsorción
3322.32	Estiramiento –OH
2893.71	Estiramiento CH y grupos CH ₂ y CH ₃
1632.96	H-O-H Flexión de agua absorbida
1426.60	Flexión CH ₂
1361.03	Deformación C-H
1257.38	C-O estiramiento del enlace de éter
1161.43	C-O-C estiramiento puente antisimétrico
1053.92	C-O estiramiento simétrico del alcohol primario
893.85	C-O-C enlaces β-glucosídicos

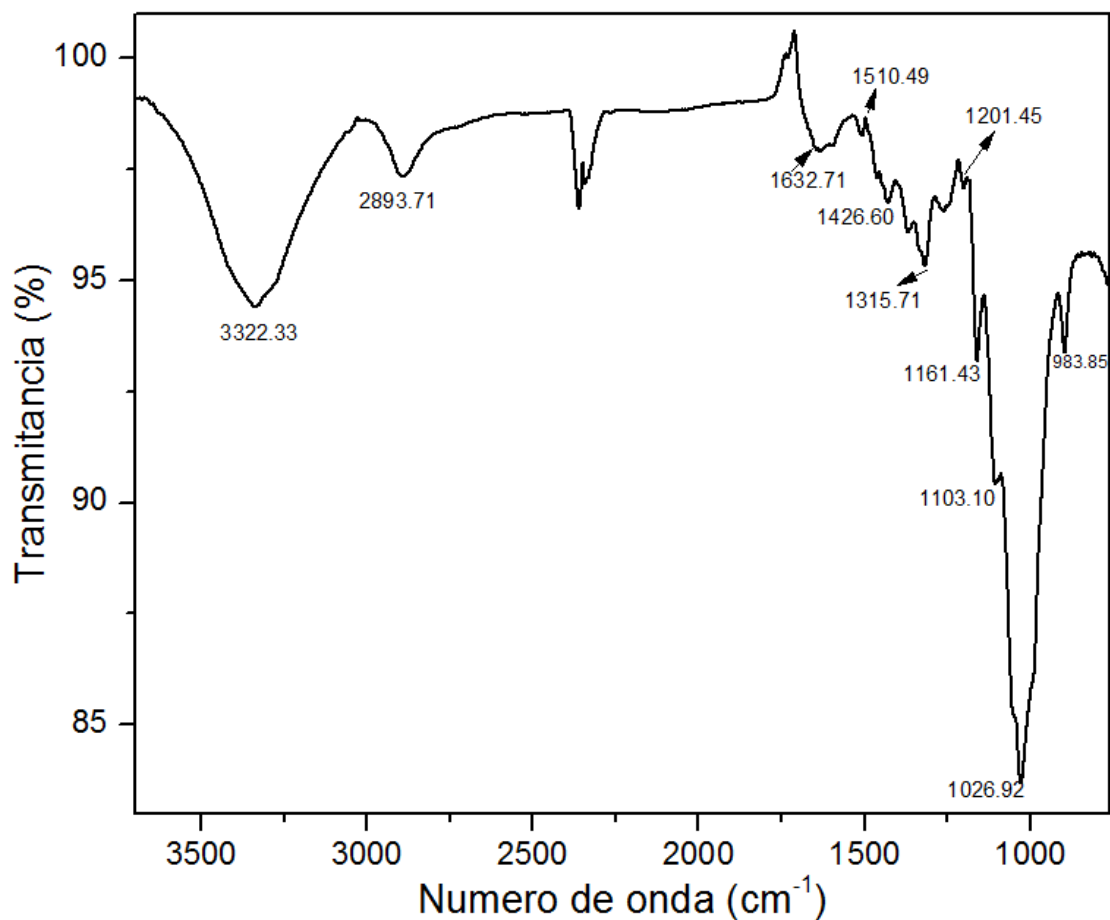


Figura 12. Espectro FTIR de celulosa obtenida del bagazo de caña de azúcar.

6.1.2. Propiedades térmicas de la celulosa

Se estudió el comportamiento de estabilidad térmica de la celulosa extraída a partir de biomasa de caña de azúcar que está compuesta por polímeros como celulosa, lignina, hemicelulosa y pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos como cenizas en su pared celular [45]. En la figura 13 se evidencia la ausencia del pico de lignina y hemicelulosa, y se puede observar el pico característico de la celulosa como lo describe Prieto [45][37], en la figura 14, se muestran los resultados de los análisis de TGA y DTA respectivamente de velocidad (%/min) a los 52.20 °C (primer pico en Figura 14), el cual es atribuido a pérdida de agua. A partir de los 100 °C la muestra exhibe una segunda pérdida de masa entre 290 y 380 °C, con velocidades máximas de pérdida (%/min) en 358.85 °C. No se presentan picos intermedios, que usualmente están asociados con la rápida degradación de hemicelulosa la cual ocurre a temperaturas menores que la celulosa (220-315 °C) debido a sus características de material amorfo, como lo aseguro Prieto [45]. A partir de este resultado, se puede establecer que la extracción de la celulosa fue exitosa, ya que no se evidencian trazas de hemicelulosa. El 81.42% en pérdida de masa, entre 220 °C y 340 °C estaría asociado con la pirólisis de celulosa Yang *et al* [46],[47].

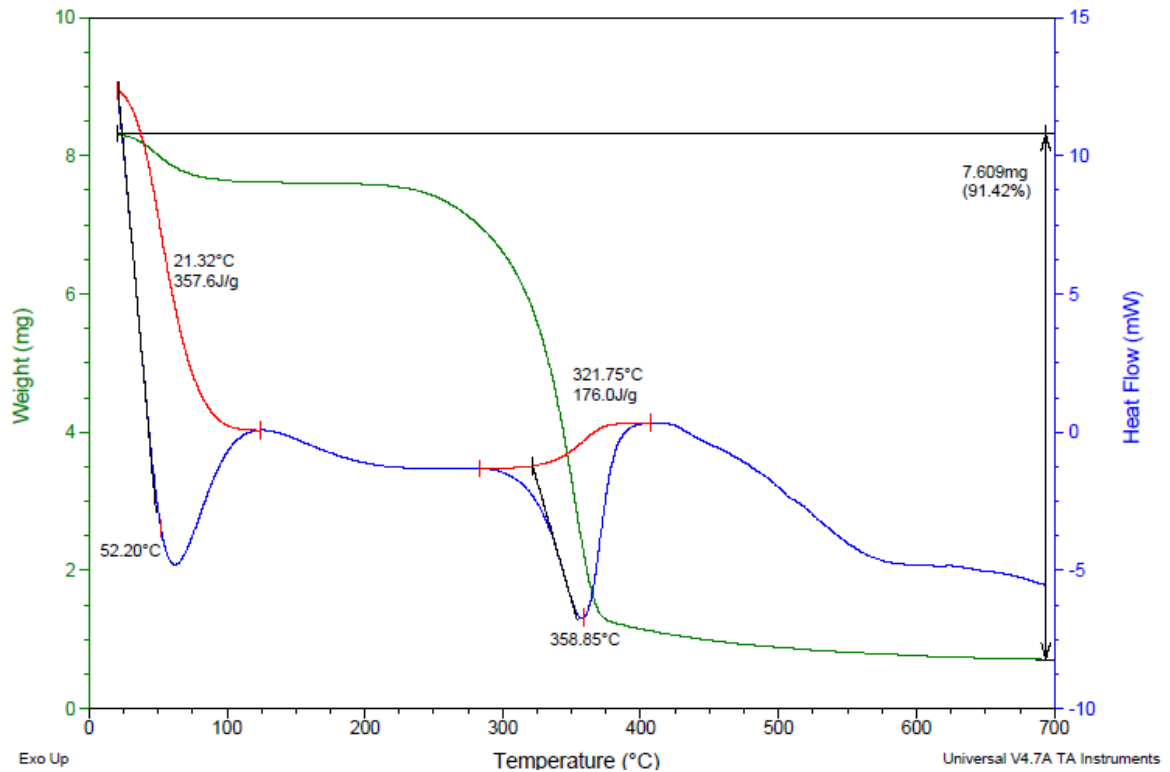


Figura 13. TGA-DSC celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar.

En la tabla 5 se resume la pérdida de masa de cada una de las etapas del análisis termo gravimétrico para esta muestra. La muestra presenta una pérdida de masa asociada a la celulosa de 6.6444 mg correspondiente al 80 % de la masa inicial (8,3230 mg), y un porcentaje del 2 % de cenizas que corresponde a 0,2226 mg.

Tabla 5. Pérdida de masa, % de humedad y humedad relativa de la celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar.

Pérdida de masa (mg)					
	<i>Peso inicial</i>	<i>Humedad</i>	<i>Celulosa</i>	<i>Cenizas</i>	<i>Total</i>
bagazo C.A	8.3230	0.6926	6.6644	0,2226	7.6009
	<i>% Humedad</i>	<i>% Celulosa</i>	<i>% Cenizas</i>	<i>% Total</i>	
bagazo C.A	8.3251	80.0720	2.6745	91.0716	
T_{inicial} °C	20 ± 3	164.7 ± 2	474.2		
T_{final} °C	161.8 ± 2	473.2 ± 3	693.7		
Humedad relativa					
	<i>Humedad</i>		<i>Celulosa</i>		
ΔH, J/g	357.6		176.0		

6.1.2. Estudio de difracción de rayos-X de celulosa

La cristalinidad de la celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar se analizó mediante DRX, y el difractograma se presenta en la figura 14, en la que se evidencian las fases cristalinas características de la celulosa obtenida por métodos alcalinos como la metodología planteada por Tibolla y Prieto [48][45], se evidencian dos picos bien definidos, el pico de máxima intensidad se observa alrededor de $2\theta = 26.2^\circ$ correspondiente al plano 200 de la fase cristalina de la celulosa, que junto con el pico a $2\theta = 18.6^\circ$ correspondiente al plano 110 valores del ángulo de Bragg, característicos de la celulosa como lo asegura Nishino *et al* [49] y Ciolacu *et al* [41] y se asocian a la fase amorfa del polímero natural debido al poco grado de ordenamiento en las cadenas de carbohidratos. El índice de cristalinidad, ecuación 1, se midió mediante el uso de la altura del pico máximo I_{200} , $2\theta = 26.5^\circ$ y el pico mínimo I_{am} $2\theta = 18.6^\circ$, que representa el material cristalino y amorfo de la celulosa. El porcentaje de cristalinidad de la celulosa obtenida es de 77.2 % similar a la reportada por J. Morán [34], el resultado confirma que el tratamiento realizado no presenta ningún cambio en la composición química de la fibra y la integridad cristalina de la celulosa, no evidencia alteración en los planos de anhidroglucosa, la celulosa se mantiene sin cambios durante el proceso de blanqueamiento, como lo asegura Roncero *et al*[50].

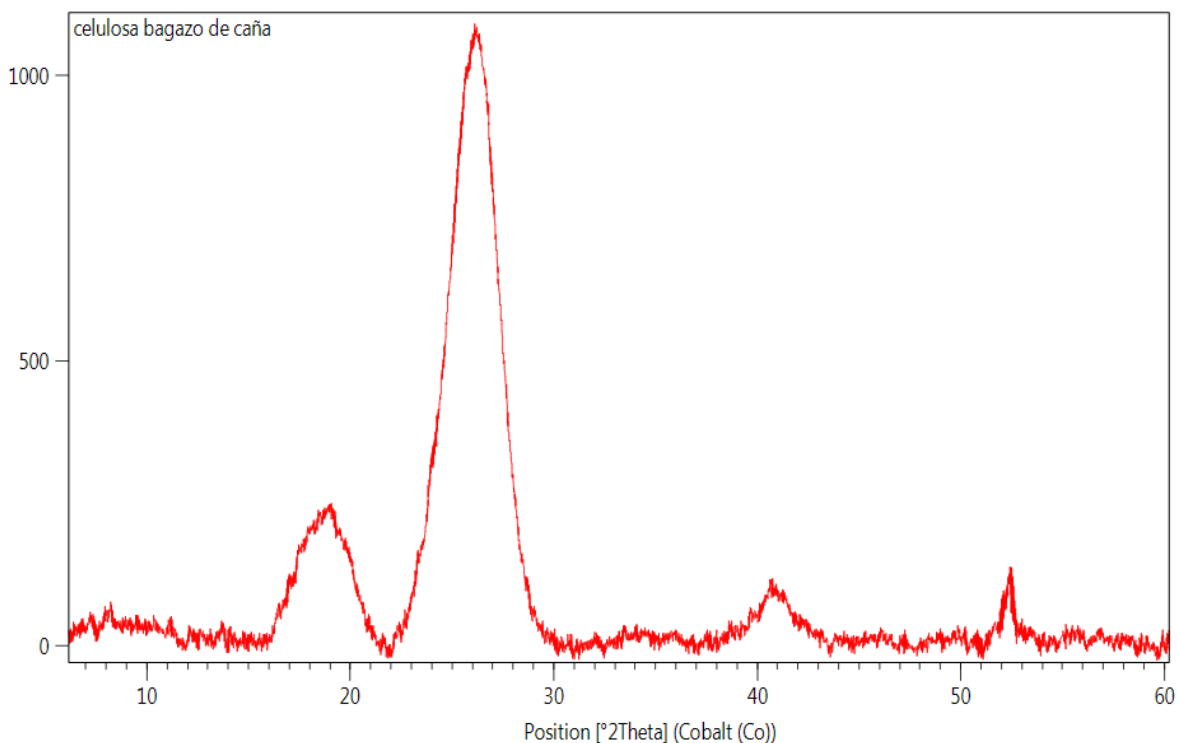


Figura 14. DRX celulosa extraída del bagazo de caña de azúcar.

6.1.3. Análisis Morfológico de celulosa mediante SEM

A partir de las micrografías por espectroscopía electrónica de barrido, SEM, de la celulosa extraída y presentadas en la figura 15 a, b, se observa una estructura fibrosa con presencia de capas exfoliadas que corresponden a las paredes primarias del bagazo de caña panelera, sin tratamiento químico. Una vez removida la lignina por reacciones de oxidación y posterior hidrólisis de las hemicelulosas, mediante tratamiento químico con NaOH/H₂O₂, se observan microfibrillas de celulosa separadas entre sí.

Un mayor detalle de la morfología de las microfibrillas de celulosa se presenta en la micrografía de la Figura 15c, donde se puede notar la separación entre ellas, comprende una red de filamentos celulósicos largos y enredados. A partir de estas micrografías se pudo comprobar que al remover la lignina y la hemicelulosa presente en el bagazo de caña de azúcar con la metodología utilizada, se logran individualizar las microfibrillas de celulosa. Igualmente se puede observar a partir de estas micrografías, que el diámetro es de $4.5 \pm 1 \mu\text{m}$, indicando una extracción favorable. Que es similar a lo que observo Nechyporchuk *et.al* [51]

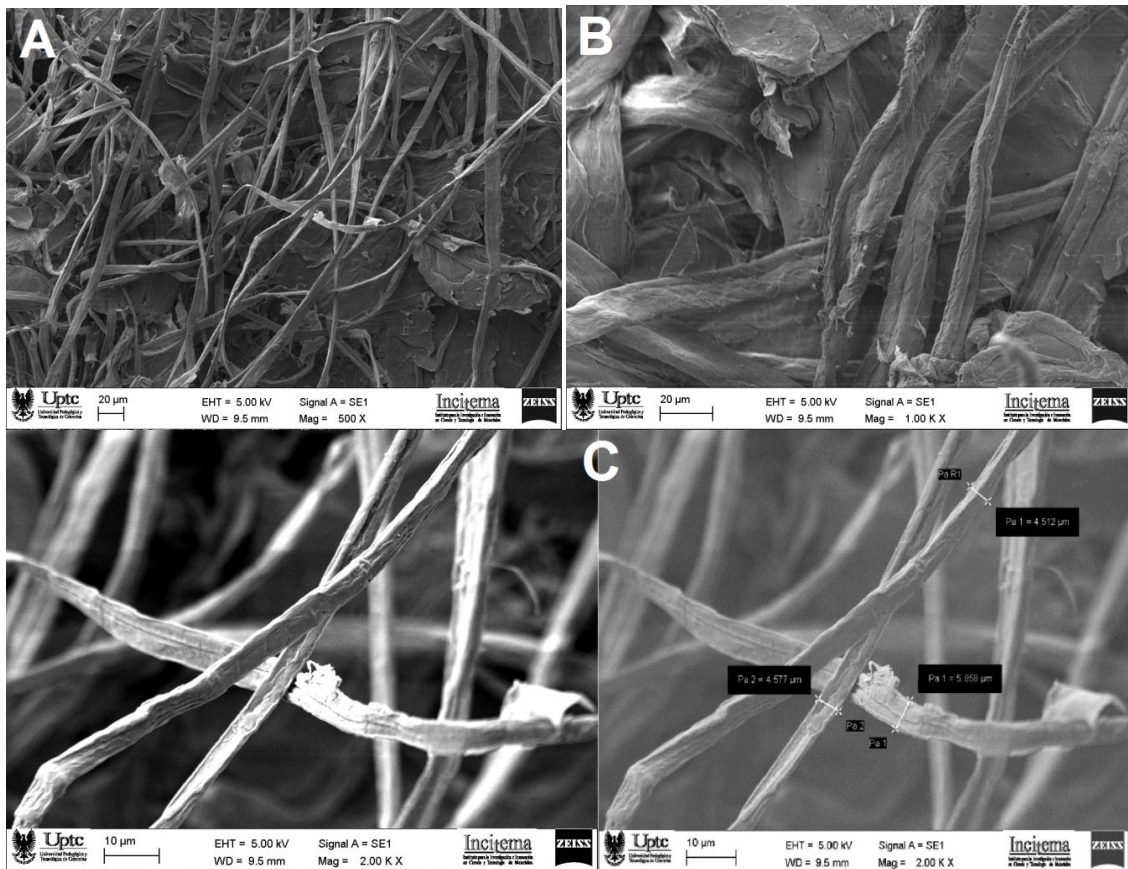


Figura 15. SEM Celulosa obtenida del bagazo de caña de azúcar a diferentes aumentos a) de 500 X, b) 1.00 KX, c) 2.00 KX

6.1.4. Eficiencia de la funcionalización de dialdehído celulosa

Para la variable respuesta Aldehídos, se realizó una transformación por medio de Ln, con el objetivo de ajustar las observaciones a una distribución normal y así dar paso al cumplimiento de los supuestos del modelo. A continuación se presentan los estadísticos descriptivos de la variable respuesta transformada:

Tabla 7. Estadísticos descriptivos de la variable respuesta transformada

			Estadístico
Aldehídos*	Media		0,3056
	Intervalo de confianza para la media al 95%	Límite inferior	0,0646
		Límite superior	0,5466
	Mediana		0,2029
	Varianza		0,371
	Desv. típ.		0,6090
	Mínimo		-0,64
	Máximo		1,31
	Rango		1,95
	Amplitud intercuartil		0,92
	Asimetría		0,221
	Curtosis		-1,183

A continuación la prueba de Shapiro Wilk para establecer si la variable respuesta cumple con los supuestos de normalidad.

Tabla 8. Prueba Shapiro Wilk Supuestos de normalidad.

	Shapiro-Wilk		
	Estadístico	Gl	P-Valor
Aldehídos*	0,938	27	0,112

Con un nivel de significancia de $\alpha=0.05$, existe evidencia estadística para no rechazar la hipótesis nula (los datos de la variable tienen distribución normal) al ser P-valor mayor a al nivel de significancia, es decir los datos se ajustan a una distribución normal.

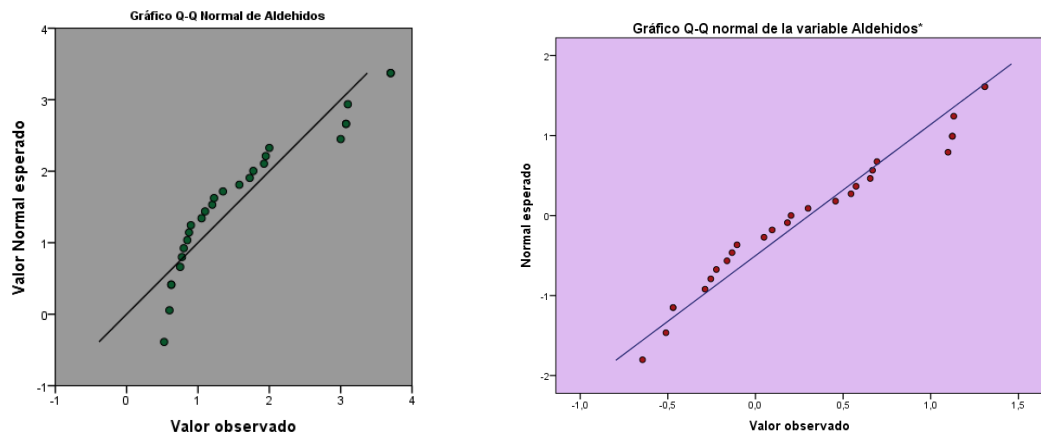


Figura 16. Gráficos de ajuste de normalidad (Q-Q plot).

En la figura 17, el gráfico de la izquierda se muestra las observaciones sin ajuste a la distribución normal, mientras que en la parte derecha las observaciones cumplen los supuestos de normalidad de acuerdo con los resultados de la prueba de Shapiro Wilk.

Para el primer modelo se tiene:

Tabla 9. Modelos

Factor		Etiqueta del valor	N
Temperatura (°C)	55	Temperatura 1	9
	65	Temperatura 2	9
	75	Temperatura 3	9

A continuación se realiza la prueba de Levene para determinar la homogeneidad de varianzas de los tratamientos del factor temperatura:

Tabla 10. Prueba de Levene de homogeneidad de varianzas

Prueba de homogeneidad de varianzas			
Estadístico de Levene	gl1	gl2	P-Valor
3,535	2	24	0,045

Como nivel de significancia de $\alpha = 0.05$ es mayor a 0.045, se rechaza el supuesto de varianzas homogéneas, lo cual implica utilizar el test de Welch en vez del ANOVA de un

factor, Tabla 10, para establecer si los grupos del factor temperatura presentan medias iguales y no tienen diferencias significativas o no.

Tabla 11. Test de Welch, pruebas robustas de igualdad de medias

Pruebas robustas de igualdad de las medias				
	Estadístico ^a	gl1	gl2	P-Valor
Welch	10,871	2	14,349	0,001
a. Distribuidos en F asintóticamente.				

Con nivel de significancia de $\alpha = 0.05$, existe evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, es decir hay diferencias significativas en al menos dos de los tipos de tratamientos del factor temperatura.

Por medio de la prueba post hoc de Tukey, Tabla 11, se definirán que tratamientos del factor temperatura difieren.

Tabla 12. Pruebas de post hoc de Tukey, comparaciones múltiples.

Comparaciones múltiples						
HSD de Tukey						
(I) Temperatura	(J) Temperatura	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	P-Valor	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superio r
Temperatura 1	Temperatura 2	-0,17499	0,2369 6	0,743	-0,7667	0,4168
	Temperatura 3	0,67052*	0,2369 6	0,024	0,0788	1,2623
Temperatura 2	Temperatura 1	0,17499	0,2369 6	0,743	-0,4168	0,7667
	Temperatura 3	,084550*	0,2369 6	0,004	0,2538	1,4372
Temperatura 3	Temperatura 1	-0,67052*	0,2369 6	0,024	-1,2623	-0,0788
	Temperatura 2	-0,84550*	0,2369 6	0,004	-1,4372	-0,2538
*. La diferencia de medias es significativa al nivel $\alpha = 0.05$.						

Con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$, existe diferencias significativas entre los promedios de los grupos de temperatura 1-3 y 2-3, caso contrario a los grupos de temperatura 1-2.

Para el segundo modelo se tiene:

Tabla 13. Segundo modelo

Factor		Etiqueta del valor	N
Tiempo (h)	1	Tiempo 1	9
	2	Tiempo 2	9
	3	Tiempo 3	9

A continuación se realiza la prueba de Levene para determinar la homogeneidad de varianzas de los tratamientos del factor tiempo:

Tabla 14 . Prueba de levene, determinación de homogeneidad de varianzas.

Prueba de homogeneidad de varianzas			
Estadístico de Levene	gl1	gl2	P-Valor
3,535	2	24	0,045

Como nivel de significancia de $\alpha = 0.05$ es mayor a 0.045, se rechaza el supuesto de varianzas homogéneas, lo cual implica utilizar el test de Welch en vez del ANOVA de un factor, para establecer si los grupos del factor tiempo presentan medias iguales y no tienen diferencias significativas o no.

Pruebas robustas de igualdad de las medias				
	Estadístico ^a	gl1	gl2	P-Valor
Welch	10,871	2	14,349	0,001
a. Distribuidos en F asintóticamente.				

Con nivel de significancia de $\alpha = 0.05$, existe evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, es decir hay diferencias significativas en al menos dos de los tipos de tratamientos del factor tiempo.

Por medio de la prueba post hoc de Tukey, se definirán que tratamientos del factor tiempo difieren.

Tabla 15. Prueba post hoc de Tukey, comparaciones múltiples factor tiempo

Comparaciones múltiples						
HSD de Tukey						
(I) Tiempo	(J) Tiempo	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	P-Valor	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
Tiempo 1	Tiempo 2	-0,84550 [*]	0,23696	0,004	-1,4372	-0,2538
	Tiempo 3	-0,67052 [*]	0,23696	0,024	-1,2623	-0,0788
Tiempo 2	Tiempo 1	0,84550 [*]	0,23696	0,004	0,2538	1,4372
	Tiempo 3	0,17499	0,23696	0,743	-0,4168	0,7667
Tiempo 3	Tiempo 1	0,67052 [*]	0,23696	0,024	0,0788	1,2623
	Tiempo 2	-0,17499	0,23696	0,743	-0,7667	0,4168
*. La diferencia de medias es significativa al nivel $\alpha = 0.05$.						

Con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$, existe estadísticamente diferencias entre los promedios de los grupos de tiempo 1-2 y 1-3, Mientras que en los grupos de tiempo 2-3 no existen.

Finalmente para el modelo 3 se obtuvo:

Tabla 16. Modelo 3

Factor		Etiqueta del valor	N
NaIO ₄ (g)	0,1	Dosis 1	9
	0,5	Dosis 2	9
	1,0	Dosis 3	9

A continuación se realiza la prueba de Levene Tabla 15, para determinar la homogeneidad de varianzas de los tratamientos del factor peryodato de sodio (NaIO₄):

Tabla 17. Prueba de Leven factor peryodato de sodio (NaIO₄)

Prueba de homogeneidad de varianzas			
Estadístico de Levene	gl1	gl2	P-Valor
0,034	2	24	0,967

Como nivel de significancia de $\alpha = 0.05$ es menor a 0.967, no se rechaza el supuesto de varianzas homogéneas, lo cual implica utilizar el ANOVA de un factor Tabla 16, para establecer si los tratamientos del factor peryodato de sodio (NaIO₄) presentan medias iguales y no tienen diferencias significativas o no.

Tabla 18. Anova de un factor, tratamientos del factor de NaIO₄.

ANOVA de un factor					
	Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F	P-Valor
Tratamientos	0,035	2	0,018	0,044	0,957
Error	9,614	24	0,401		
Total	9,649	26			

Con nivel de significancia de $\alpha = 0.05$, no existe evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, es decir, no hay diferencias significativas en los tipos de tratamientos del factor peryodato de sodio (NaIO₄).

Por medio de la prueba post hoc de Tukey, Tabla 18, también se puede ver la homogeneidad de los tratamientos del factor peryodato de sodio (NaIO₄).

Tabla 19. Prueba Post hoc de Tukey, tratamientos de factor de NaIO₄

Comparaciones múltiples						
HSD de Tukey						
(I) NaIO ₄	(J) NaIO ₄	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	P-Valor	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
Dosis 1	Dosis 2	0,04372	0,29836	0,988	-0,7014	0,7888
	Dosis 3	0,08863	0,29836	0,953	-0,6565	0,8337
Dosis 2	Dosis 1	-0,04372	0,29836	0,988	-0,7888	0,7014
	Dosis 3	0,04491	0,29836	0,988	-0,7002	0,7900
Dosis 3	Dosis 1	-0,08863	0,29836	0,953	-0,8337	0,6565
	Dosis 2	-0,04491	0,29836	0,988	-0,7900	0,7002

Evidentemente se observa la homogeneidad de los tratamientos del factor peryodato de sodio (NaIO₄), ya que los p-valor de las comparaciones múltiples superan significativamente el nivel de significancia de $\alpha=0.05$.

Las condiciones óptimas de trabajo fueron: tiempo de 2h, temperatura 65°C y 1 g NaIO₄ y LiCl como asistente auxiliar. Se evidenció que cuando se trabaja a temperaturas superiores a los 80°C y tiempos mayores de 2 horas, el rendimiento se ve afectado disminuyendo el contenido de aldehído. Este comportamiento se deriva de reacciones secundarias que dan lugar a compuestos con yodo, que tiende a reducirse a I₂ según Sirvio et, al (2011).

6.1.5. Espectroscopia FTIR

Figura 17. Presenta el espectro FTIR de DAC. Las bandas características se ubican en , que corresponden a 1378, 1316, 1157, 1061, 1030 y 896 cm⁻¹ que concuerda con lo reportado por otro autores [52]. De la misma forma, los estiramientos O-H se muestran a 3322 cm⁻¹ y C-H en 2893 cm⁻¹ en la celulosa oxidada. Por otro lado se aprecia una banda de adsorción en 1735 cm⁻¹, correspondiente a grupos aldehído, semiacetales y formas hidratadas de grupos aldehídos, que aumentan con el grado de oxidación de la celulosa [38]. La principal característica de la celulosa oxidada, es la banda de 1053.92 cm⁻¹, atribuida al estiramiento simétrico del C-O del alcohol primario en el C₁, la cual tiende a volverse débil cuando se oxida, indicando una posible descomposición durante el proceso de oxidación de la celulosa. La banda de 880 cm⁻¹ disminuye después de la oxidación, debido a la funcionalización de los grupos hidroxilos secundarios de los carbonos C₂ y C₃ como se observa en espectro. Todas estas características permiten corroborar que la celulosa ha sido

modificada a celulosa dialdehído en sus carbonos 2 y 3, según lo descrito por Coseri *et. al* [53].

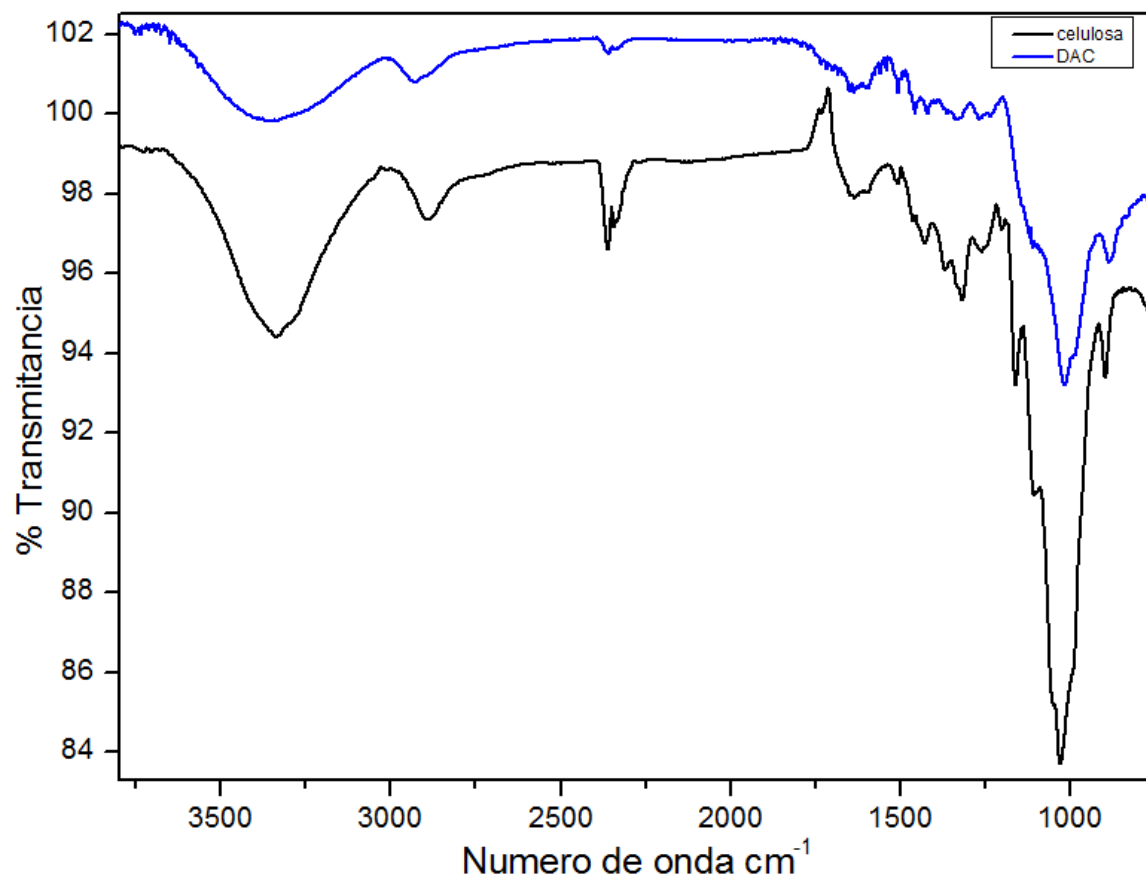


Figura 17. FTIR Celulosa y DAC

El espectro FTIR de la celulosa cationizada CDAC, se presenta en la figura 18. Se evidencian bandas asociadas al producto cationizada: la banda de 1459 cm^{-1} correspondiente a los grupos metilo; la banda a 1420 cm^{-1} del enlace C-N del grupo amonio cuaternario de la celulosa modificada y la banda a 1504.03 cm^{-1} asignada a la flexión de los grupos CH_2 estas asignaciones concuerdan con [36]. La formación del enlace imina a partir de dialdehído DAC se puede evidenciar a 1595 cm^{-1} , característico de los grupos C-N-C en iminas, y a 1631 cm^{-1} , correspondiente a los grupos carbonilos y enlaces nitrógeno provenientes del reactivo Girard-T, y coinciden con la señal del aldehído carbonilo y el hemiacetal. El enlace N-N se evidencia en la banda 923.75 cm^{-1} , que corroboran la modificación de la celulosa en la metodología planteada por [36], [51], y que concuerda con lo dicho por [54]. La asignación de las bandas CDAC, se resumen en la tabla 20.

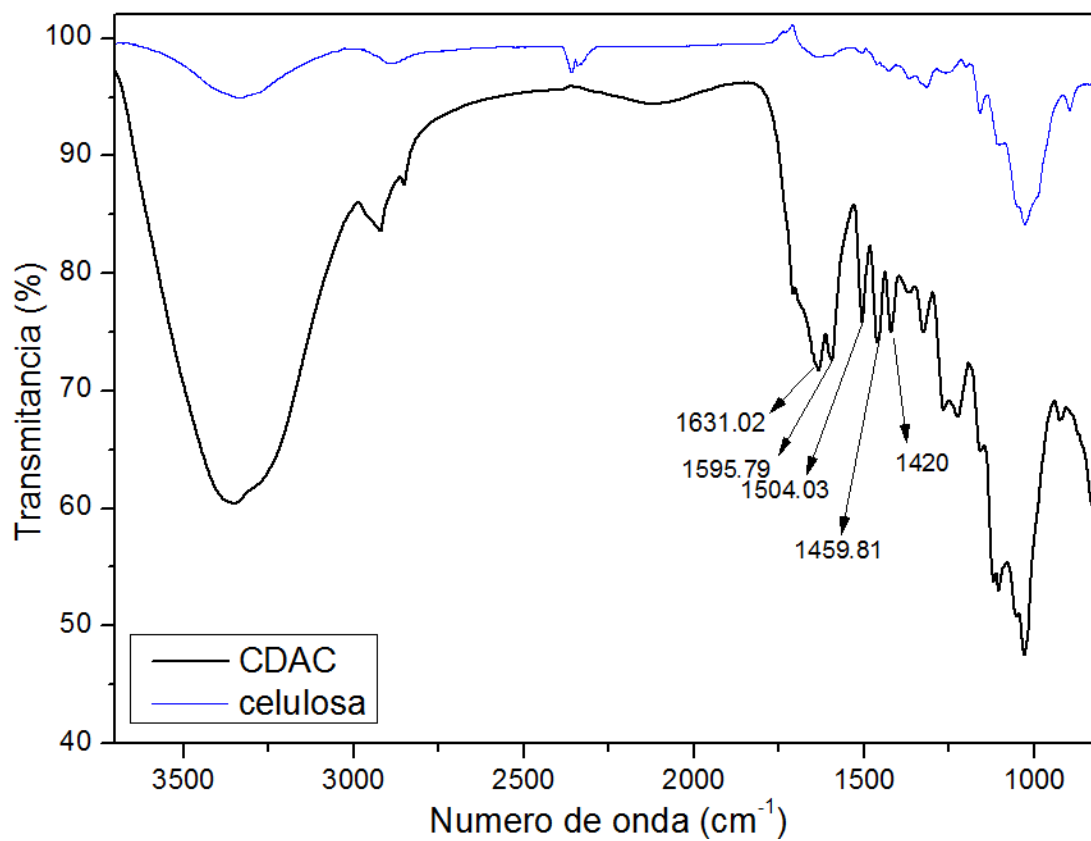


Figura 18. Espectro FTIR de CDAC

Tabla 20. Asignación las principales bandas FTIR de CDAC [36]

Numero de onda (cm^{-1})	Asignación de bandas
3322	estiramiento -OH
1631	grupos carbonilos y enlaces nitrógeno del GT
1595	C-N-C
1504	Flexión de CH_2 , enlace imina del CDAC
1459	plegamiento de metileno y los grupos metilos
1420	C-N grupo amonio cuaternario
923.75	N-N del GT

El complemento adecuado para la elucidación de la estructura de la celulosa y la celulosa cationizada, es la Espectroscopía RAMAN. Los espectros Raman se pueden dividir en dos regiones. La región por debajo de 1.600 cm^{-1} y de modo más preciso, por debajo de 700 cm^{-1} y que es más sensible a la conformación de la columna vertebral de celulosa, mientras que la región por encima de 2.700 cm^{-1} corresponde a los enlaces de hidrógeno. La Figura 19 presenta los espectros Raman de celulosa y de CDAC, en el rango espectral de 500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . A partir de la comparación de los dos espectros, se observa algún ensanchamiento y pérdida de resolución en CDAC. Esto sugiere que la celulosa extraída y

antes de su funcionalización, contiene un mayor porcentaje de celulosa cristalina que CDAC. Las bandas a 1462, 1282, 896 y 576 cm^{-1} , principalmente, en el espectro de CDAC, se asocian con el carácter más amorfo de la muestra de celulosa modificada como lo describe Szymańska *et al* [55].

Sin embargo, el análisis sistemático de los espectros Raman de la celulosa propone la división de todo el rango, en subregiones como sugiere Wiley [56]. Las seis subregiones, en las que se ubican las intensidades y diferencias de las frecuencias, así como los modos vibracionales del espectro Raman, están suficientemente definidas. Son las subregiones de 250-550 cm^{-1} , la de 550-950 cm^{-1} , de 950-1180 cm^{-1} de 1180-1500 cm^{-1} y de 2800-3000 cm^{-1} . Los cambios estructurales más evidentes se presentan en la región del espectro de 1300-1500 cm^{-1} , aunque una de las que más interesan en el presente estudio, es la banda a 1600 cm^{-1} , asociada a la eventual presencia de lignina, cuando los procesos de extracción no son completos como lo asegura Kavkler [57], y que no aparece en el espectro RAMAN de las muestras. En la subregión de 2600-3500 cm^{-1} se presentan las elongaciones de las vibraciones C-H y O-H y entre 1000-1300 cm^{-1} están las bandas correspondientes a los estiramientos de C-C y las vibraciones de deformación de C-O-H y C-C-H según Proniewicz *et al* [58].

El aporte de la espectroscopía Raman en el estudio de celulosas, se relaciona con los cambios o transformaciones de celulosa tipo I a tipo II y las consecuentes modificaciones del índice de cristalinidad como lo asegura Schenzel *et al* [59]. Las bandas características típicas del enrejado cristalino de la configuración de celulosa I (por ejemplo, la ausencia de la banda a 418 cm^{-1} y la presencia de bandas a 330 cm^{-1} , 435 cm^{-1} , 566 cm^{-1} , 998 cm^{-1} y 1480 cm^{-1}), complementan la elucidación estructural de CDAC, en el rango de análisis de 500 a 3000 cm^{-1} según Kavkler *et al* [57].

La información que proporciona FT-IR, puede ser complementada y corroborada con la de Raman. Así, La formación de un enlace imina en CDAC se evidencia en FT-IR por la presencia de la banda a 1569 cm^{-1} , que es característica del doble enlace carbono-nitrógeno en iminas, en Raman se presenta a 1570 cm^{-1} . Por otra parte, la banda aguda a 1700 cm^{-1} se debe al grupo carbonilo proveniente del reactivo de Girard's T en FT-IR; mientras que en Raman, se asocia con los modos vibracionales C=O de la celulosa y vibraciones del estiramiento de C=O en los carbohidratos (a aprox. 1690 cm^{-1}) que podría solaparse con la posible señal de aldehído carbonilo restante. La banda a 923 cm^{-1} se debe al enlace N-N, que en FT-IR se superpone con la banda de hemiacetal. Las bandas agudas Raman a 1481 cm^{-1} y 1413 cm^{-1} están asociadas con los grupos metilo y los enlaces C-N en el grupo de amonio cuaternario, respectivamente como lo muestra la tabla 21.

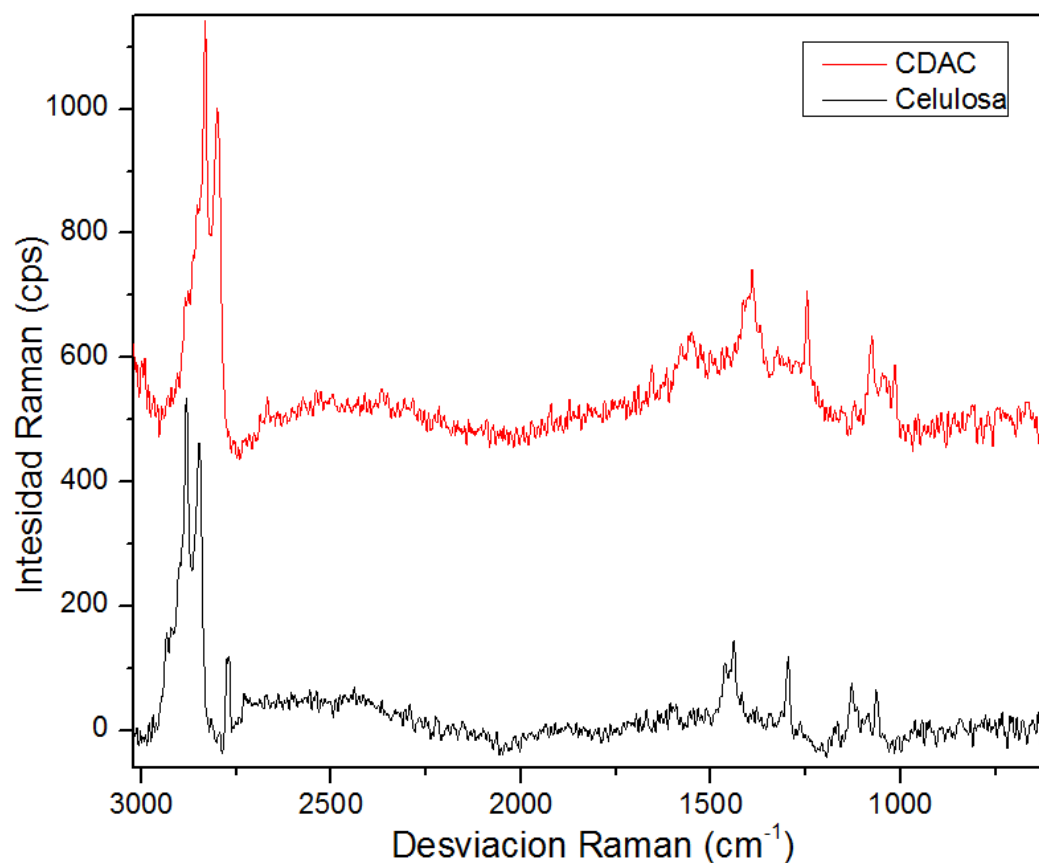


Figura 19. Raman celulosa y CDAC

Tabla 21. Asignación de las bandas de absorción RAMAN de celulosa y CDAC [60].

Celulosa/cm⁻¹	CDAC / cm⁻¹	Asignación bandas de adsorción
2881 - 2849	2830.8 - 2801.8	estiramiento C-H
2771		Flexión CH ₃
	1655.4	grupos carbonilos y enlaces nitrógeno del GT
---	1554.19	C-N-C
	1499.1	Flexión de CH ₂ , enlace imina del CDAC
1440.3	1393.13	Deformación C-H
---	1325.63	plegamiento de metileno y los grupos metilos
1418.2	---	Flexión CH ₂
1297.6	1156.89	C-O estiramiento del enlace de éter
1130.8	1075.97	C-O-C estiramiento puente antisimétrico
1064.32	1013.2	C-O estiramiento simétrico del alcohol primario
963.08	961	C-O-C enlaces β-glucosídicos

6.2. Propiedades térmicas de CDAC

En la figura 20 se observan las variaciones de CDAC en respuesta al tratamiento térmico. Inicialmente, se registra una pérdida de masa, seguida por una etapa de equilibrio y una disminución e masa aún mayor hasta el equilibrio final a partir de 600 °C. Varias diferencias respecto a la celulosa original se evidencian en el termograma de la figura 13. La pérdida de masa de 3.32 mg, que corresponde a la liberación de humedad del 30 % a una temperatura de 57 °C; la pérdida de masa de 2,122 mg (19% de CDAC descompuesta), corresponde al cambio estructural del compuesto por comienzo de la calcinación. Se evidencia una endoterma correspondiente a la celulosa, que va de 299 °C a 444 °C con una pérdida de masa de 0,68 mg y 6% de celulosa residual; este resultado es similar al reportado por Zhang *et al* [16].

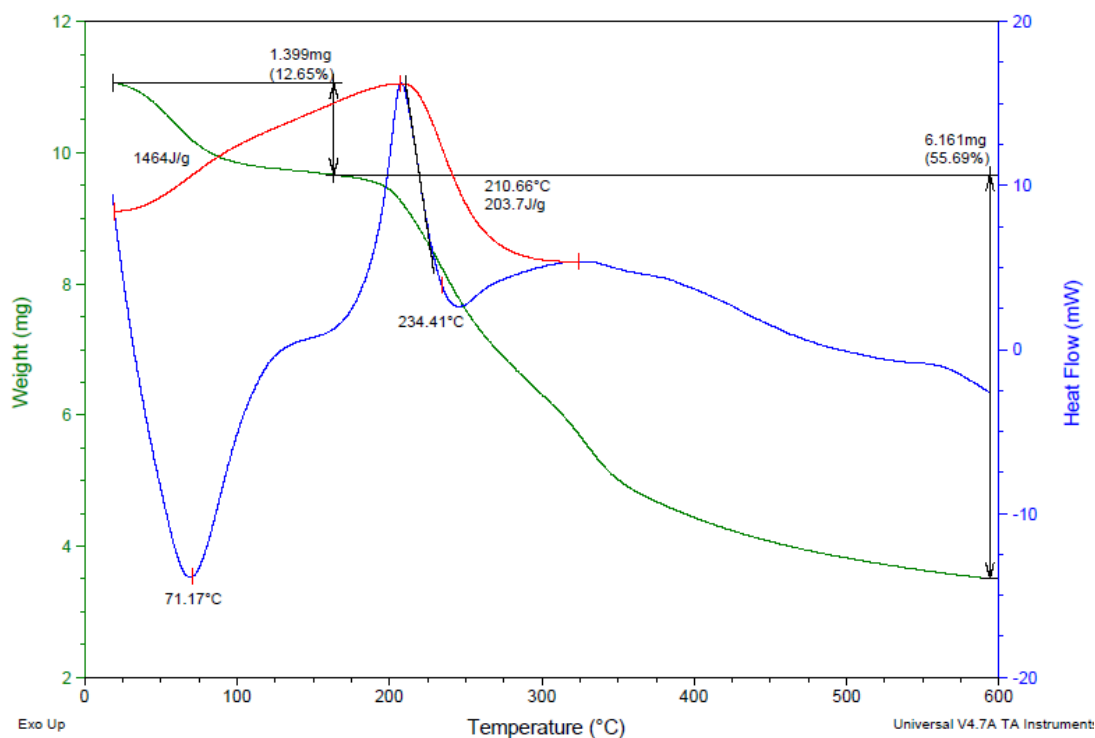


Figura 20. Termograma TGA-DSC de la CDAC.

La tasa de pérdida de masa cambia de modo diferente en CDAC respecto a la celulosa residual presentando valores mayores en la CDAC. Este comportamiento retifica la modificación estructural en el proceso de cationización como se observa en la tabla 22.

Tabla 22. Pérdida de masa, % de humedad y humedad relativa del CDAC.

Pérdida de masa (mg)						
	<i>Peso inicial</i>	<i>Humedad</i>	<i>Celulosa catiónica</i>	<i>Celulosa residual</i>	<i>Cenizas</i>	<i>Total</i>
CDAC	11.0630	3.3230	2.1268	0.6802	1.3384	7.6009
	<i>% Humedad</i>	<i>%Celulosa catiónica</i>		<i>% celulosa</i>	<i>% Cenizas</i>	<i>% Total</i>
CDAC	30.0370	19.2244		6.1484	12.0979	67.5077
T _{inicial} °C	22 ± 1	146 ± 1		299 ± 1	432 ± 2	
T _{final} °C	145 ± 2	296 ± 1		424 ± 1	594 ± 1	
Humedad relativa						
	<i>Humedad</i>			<i>Celulosa catiónica</i>		
ΔH, J/g	1464			203.73		

6.2.1. Análisis microestructural de CDAC mediante microscopía electrónica de barrido SEM

La morfología de la celulosa catiónica, muestra una alteración respecto a la morfología de la celulosa sin modificar, causada por la reacción de cationización; en la figura 15 correspondiente a la celulosa sin modificar, se aprecian fibras desagregadas, con superficie lisa, aunque de diámetro por el contrario, en la figura 21 en la celulosa catiónica presenta una morfología rugosa, irregular y ligeramente se reduce el tamaño de las fibras, desde 4.5 μm a 1,94 μm. Se ve un aumento en el área superficial de la celulosa, resultados que concuerdan por los publicados de Zhang *et.al* [61]. Las modificaciones en la superficie de las fibras luego del proceso de cationización se derivan probablemente de los cambios no solo a nivel de carga en la estructura de la celulosa original, sino a la presencia de los grupos funcionales de mayor volumen y masa, que se originaron por la sustitución de los -OH debido a la reacción de los grupos carbonilos de la celulosa dialdehído, con el reactivo de Girard.

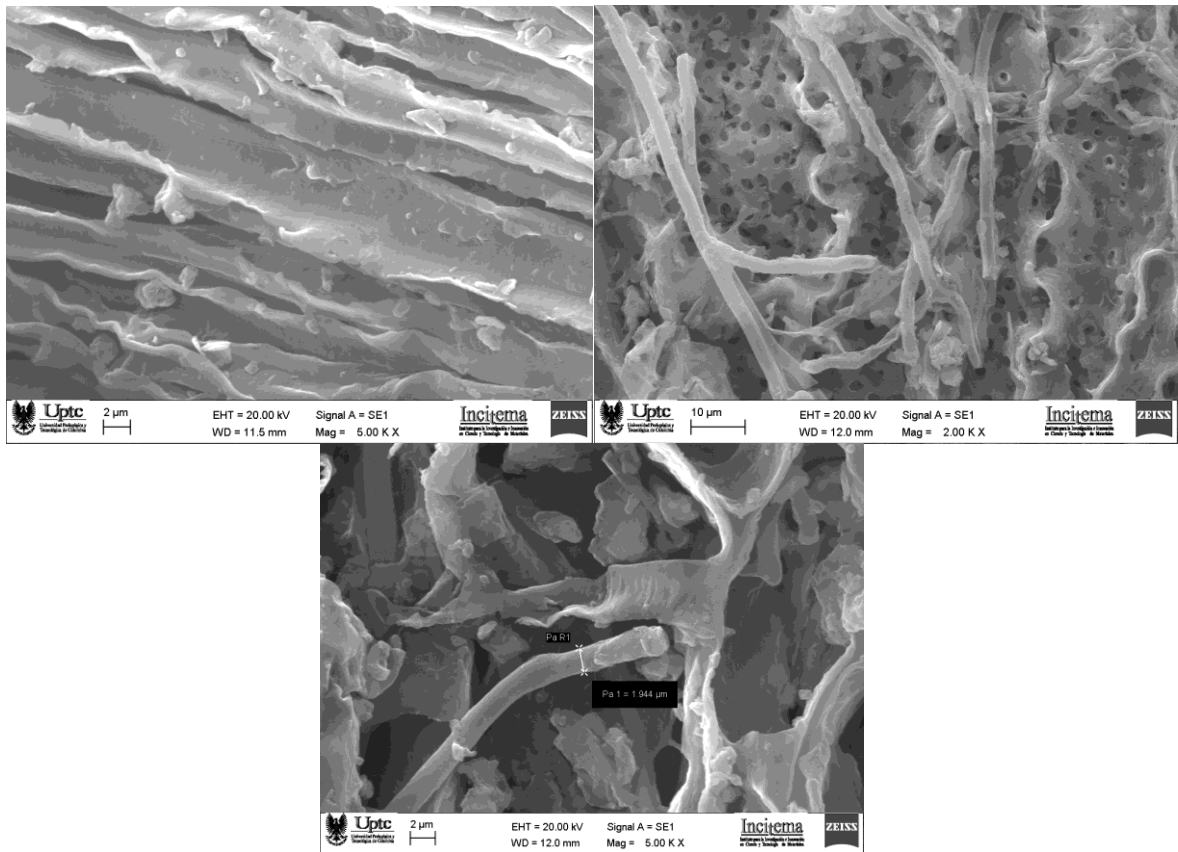


Figura 21. Microscopia electrónica de barrido de la celulosa catiónica (CDAC)

6.2.2 Estudio de DRX de CDAC

La celulosa cationizada presenta dos picos bien definidos; el pico de mayor intensidad a $2\theta = 26.2^\circ$ que corresponde a al plano de la celulosa 200 definiendo la reducción de la fase cristalina de la celulosa catiónica y un pico de menor intensidad en $2\theta = 18.6$ correspondiente al plano 110, donde se evidencia la disminución de cristalinidad de la celulosa cuando se modifica catiónicamente con un índice de cristalinidad de 75%, se reduce su cristalinidad en un 2% como se evidencia en la figura 22, lo que concuerda con lo descrito por Zhang *et.al* [62].

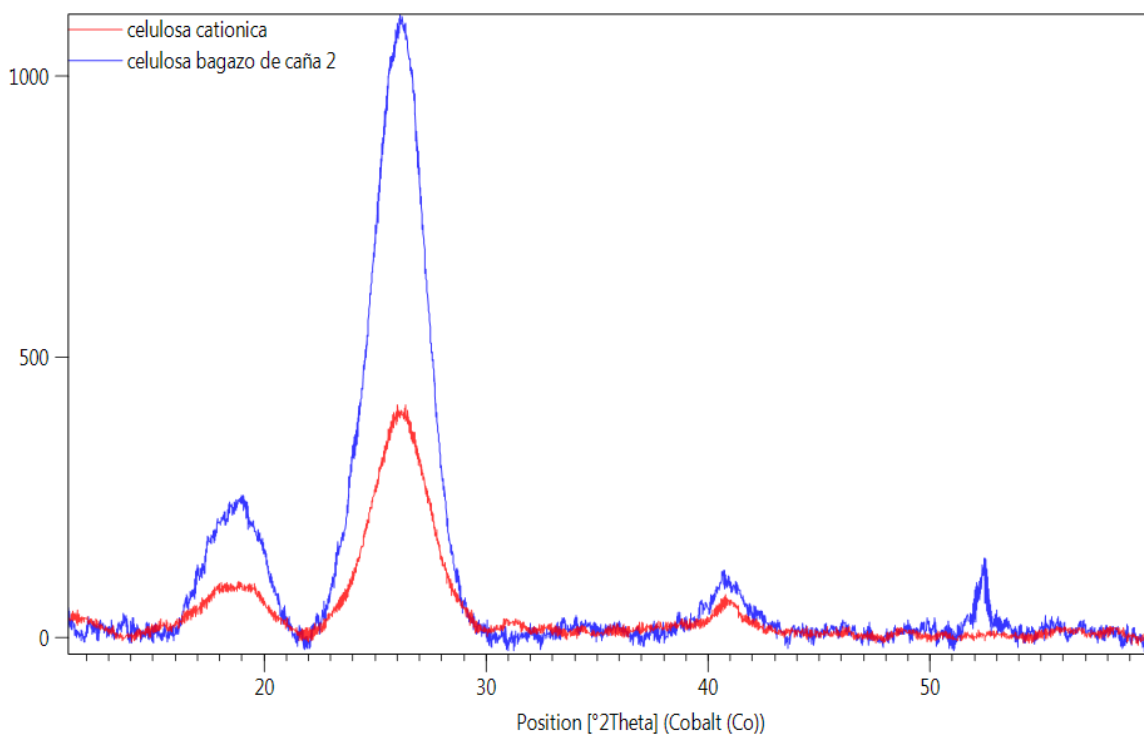


Figura 22. DRX celulosa y CDAC

6.3. Evaluación capacidad clarificante en % de Transmitancia

Para la evaluación de la capacidad clarificante de la celulosa cationizada, se tomaron jugos de caña panelera de la finca BUENA VISTA del municipio Santana Boyacá. Se realizaron ensayos comparativos de clarificación con poliacrilamida catiónica ASROFLOC SA grado alimenticio, Balso *Heliocarpus americanus* L y la celulosa cationizada sintetizada en este trabajo.

Se realizó un barrido en el espectrofotómetro de marca Thermo Scientific modelo Genesys 10 S VIS y se observó que el menor porcentaje de transmitancia para el jugo de caña de azúcar sin clarificar, a 760 nm de longitud de onda, fue de 1.5%. A esa misma longitud de onda se midió el porcentaje de transmitancia para jugo de caña de azúcar con la primera dosis de solución con mucilago de Balso *Heliocarpus americanus* L., que correspondió a 33.3 %. Para el jugo de caña de azúcar con la segunda dosis de solución de mucilago, leyó el porcentaje de transmitancia fue de 45.9%; estos resultados se resumen a continuación en la tabla 23 y se tomaron como punto de referencia para posteriores análisis en el laboratorio.

Tabla 23. Porcentaje de transmitancia de muestras del trapiche semi-artesanal Buena Vista en Santana Boyacá.

Muestra	% transmitancia a 760 nm
Jugo sin clarificar	1.5
Jugo con primera dosis	33.3
Jugo segunda dosis	45.9

Para conseguir los valores de porcentajes de transmitancia de los jugos de caña de azúcar con la primera y segunda dosis de solución de mucilago extraído de Balso (*Heliocarpus americanus L*), se agregaron volúmenes de cada una de las soluciones de floculantes hasta conseguir los valores de referencia como se reporta en la tabla 24.

Tabla 24. Comparación capacidad clarificante en % de transmitancia de los floculantes Balso, CDAC y poliacrilamida en jugo de caña de azucar

% de Transmitancia de los floculantes en jugo de caña de azucar							
Cantidad floculante (ml) Primera dosis	Primera dosis			Cantidad floculante (ml) Segunda dosis	Segunda dosis		
	Balzo <i>Heliocarpus americanus L</i>	CD AC	Poliacrilamida		Balzo <i>Heliocarpus americanus L</i>	CD AC	Poliacrilamida
0	1,5	1,5	1,5	0	1,5	1,5	1,5
0,5	6,2	6,7	5,9	0,5	18,9	18,5	16,2
0,75	13,5	14,9	13,2	0,75	21,5	29,2	25,4
1	21,5	23,2	22,1	1	34,1	38,4	34,4
1,25	33,3	32,5	30,6	1,25	45,3	47,2	43,1

Para la primera etapa de clarificación en el proceso de producción de panela, se consiguió el valor de referencia para porcentaje de transmitancia de 33.3%, con la adición de 1,25 mL de la solución de mucilago extraído de Balso, (*Heliocarpus americanus L*); en la segunda etapa de clarificación, luego de adicionar 1.25 mL de floculante, el porcentaje de transmitancia fue de 45.3%.

Al agregar 1.25 mL de la solución de celulosas cationizada a concentración 1360 mg/L, se consiguió un porcentaje de transmitancia de 32,5%. En la segunda etapa de clarificación, una vez se agregaron otros 1.25 mL de la solución del producto sintetizado en este trabajo se obtuvo un porcentaje de transmitancia de 47,2%. Con la adición de 1.25 mL de la solución de poliacrilamida catiónica ASROFLOC SA, grado alimenticio de concentración

1000 mg/L, se consiguió un porcentaje de transmitancia de 30.6% y con un volumen adicional de 1.25 mL se observó una transmitancia de 43,1%.

En la figura 23 se comparan los tres procesos de clarificación de los jugos de caña de azúcar, donde se observa que no existe diferencia en el uso de las soluciones de mucilago y celulosa cationizada utilizadas en este trabajo, tanto para la primera etapa, como para la segunda etapa de clarificación. De lo anterior, se infiere que la celulosa cationizada y propuesta en este trabajo resulta promisorio para sustituir al mucilago extraído de *Balzo Heliocarpus americanus L.* La solución de poliacrilamida presentó un valor ligeramente más bajo en la clarificación de los jugos de caña de azúcar que las soluciones anteriormente mencionadas.

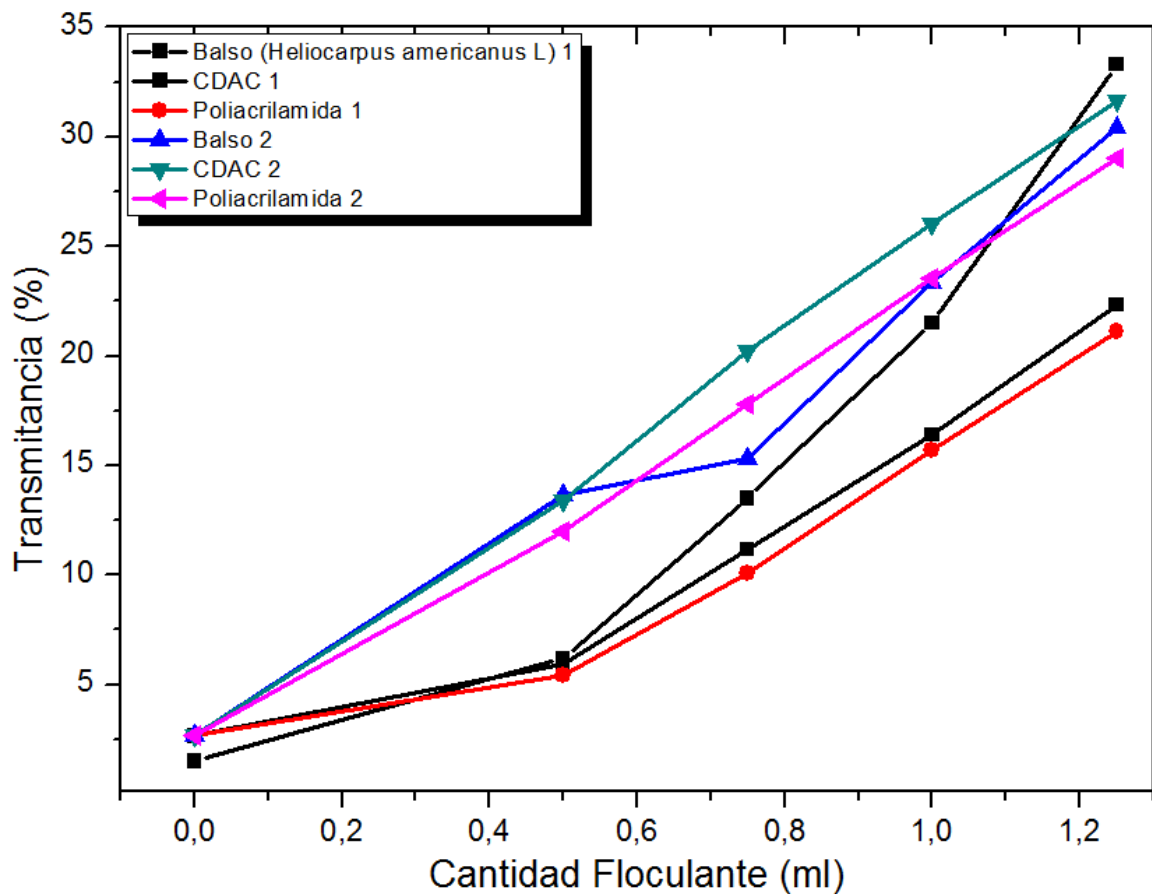


Figura 23. Comparación clarificante del floculante Balso, CDAC y la poliacrilamida y balso (*Heliocarpus americanus l.*), en jugos de caña de azúcar.

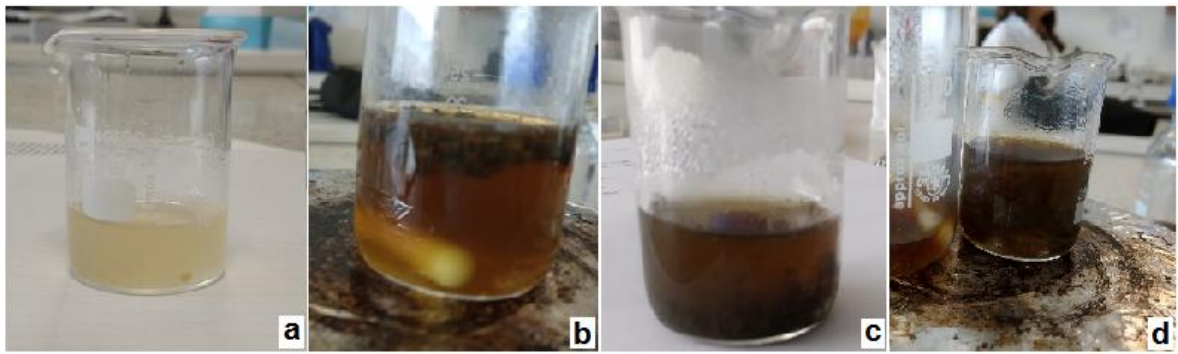


Figura 24. a) Solución de Biofloculante CDAC sintetizado. b) Jugo de caña de azúcar clarificado con CDAC. c) Jugo de caña de azúcar clarificado con poliacrilamida. d) Jugo de caña de azúcar clarificado con solución de mucilago extraído de Balso (*Heliocarpus americanus* L).

En la figura 24 se presentan las imágenes del jugo de caña de azúcar clarificados con las tres soluciones floculantes usadas en este trabajo. Es importante destacar que con las soluciones de CDAC y la de Balso (*Heliocarpus americanus* L). el flóculo formado en la clarificación sufrió un proceso de flotación a diferencia del flóculo formado con la solución de poliacrilamida que sedimentó. Esto es importante en el proceso tecnológico de producción de panela, cuyos equipos están diseñados para flóculos flotantes, siendo una gran ventaja a la hora de proponer la celulosa catiónica como sustituto de los mucilago de Balso que se usa en los trapiches de las zonas paneleras.

6. CONCLUSIONES

El bagazo de caña panelera, usualmente considerado como residuo del proceso de producción de panela, sometido a los procesos de extracción y blanqueamiento utilizados en este proyecto, proporciona celulosa en condiciones adecuadas para su funcionalización como sustituto de la poliacrilamida y de los extractos vegetales como el Balso (*Heliocarpus americanus L.*).

Se pudo extraer celulosa libre de lignina y hemicelulosa, a partir de bagazo de caña panelera, por hidrólisis básica y blanqueamiento por peróxido de hidrogeno, con un rendimiento del 50 %, un tamaño de fibras de 4.5 μm , con un porcentaje de cristalinidad del 77% y una pérdida de masa del 80% a una temperatura de 352 °C.

Las mejores condiciones para la oxidación de celulosa a dialdehído celulosa fueron a un tiempo de 2h, temperatura 65°C y una concentración de NaIO_4 de 1g con un grado de confianza del 95%. Mostrando que la síntesis a temperaturas superiores a los 80°C y tiempos mayores de 2 horas, el rendimiento se ve afectado disminuyendo el contenido grupos aldehídos de celulosa modificada.

La celulosa catiónica sintetizada presento bandas características en el espectro FT-IR como la banda a 1420 cm^{-1} del enlace C-N del grupo amonio cuaternario, la banda 1595 cm^{-1} del enlace imina, característico de los grupos C-N-C que permitió corroborar la eficiencia de la reacción en este trabajo.

Los valores de los porcentajes de transmitancia de la primera etapa del 32,5 % y de la segunda etapa 47.2 % en los jugos de caña *Saccharum officinarum L.*, en el proceso de producción de panela fueron similares a los obtenidos con solución del mucilago de Balso *Heliocarpus americanus L* y poliacrilamida catiónica.

7. REFERENCIAS

- [1] G. O. CADAVID, *Buenas practicas agricolas -BPA- y buenas practicas de manufactura -BPM- en la produccion de caña y panela*. 2007.
- [2] R. de Colombia, I. N. de Salud, and U. de E. de R. para la I. de los A.- UERIA, “Concepto científico poliacrilamida en panela,” 2011.
- [3] G. R. Borray, “La Agroindustria Rural De La Panela En Colombia Roles, Problemática Y Nuevos Retos.”
- [4] Z. Yang *et al.*, “Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan- graft -polyacrylamide &,” vol. 255, pp. 36–45, 2013.
- [5] B. E. E.-F. y M. E. S.- Morales, “Acrilamida en alimentos: sus causas y consecuencias.” p. 13, 2010.
- [6] Y. Zhang, J. Jiao, Y. Ren, X. Wu, and Y. Zhang, “Determination of acrylamide in infant cereal-based foods by isotope dilution liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 551, no. 1, pp. 150–158, 2005.
- [7] M. Friedman, “Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003.
- [8] M. Sanny, S. Jinap, E. J. Bakker, M. A. J. S. van Boekel, and P. A. Luning, “Is lowering reducing sugars concentration in French fries an effective measure to reduce acrylamide concentration in food service establishments?,” *Food Chem.*, vol. 135, no. 3, pp. 2012–2020, 2012.
- [9] J. J. V. LASSO, “Determinación y cuantificación por hplc de la acrilamida generada en la producción de panela, su cinética de formación y posible inhibición,” 2014.
- [10] V. A. Chavez1, “Problemática del contenido de acrilamida y proceso de empaque de la panela en Boyaca.”
- [11] W. H. Organization and i. a. f. r. o. cancer, “international agency for research on cancer iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans,” 1999.
- [12] Gema Arribas Lorenzo, “Universidad complutense de madrid,” 2013.
- [13] D. A. Vatter and K. Shetty, “Acrylamide in food: a model for mechanism of formation and its reduction,” vol. 4, no. 3, pp. 331–338, 2003.
- [14] K. Evelin and B. Arteaga, “Biología reproductiva del balso blanco (*Heliocarpus americanus* L .),” vol. 18, no. 2, pp. 28–44, 2014.
- [15] C. Vásquez, A. M. Gutiérrez, and Álvarez, “Propagación Por Estacas Juveniles Del Balso,” *Rev. Fac. Nac. Agron.*, vol. 59, no. 2, pp. 3479–3498, 2006.
- [16] S. Wang, A. Lu, and L. Zhang, “Recent advances in regenerated cellulose materials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 53, pp. 169–206, 2016.
- [17] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, and J. Bras, “Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances,” *Ind. Crops Prod.*, 2016.
- [18] E. H. C. RUEDA, “Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales,” 2009.
- [19] R. A. Festucci-buselli, W. C. Otoni, and C. P. Joshi, “Structure , organization , and functions of cellulose synthase complexes in higher plants,” vol. 19, no. 1, pp. 1–13, 2007.

- [20] M. Poletto, V. Pistor, and A. J. Zattera, "Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose," 2013.
- [21] P. D. Klemm and P. H. Schmauder, "275 10," pp. 275–287.
- [22] M. G. Northolt, H. Boerstoeel, H. Maatman, R. Huisman, J. Veurink, and H. Elzerman, "Rn-7732-18-5," vol. 42, 2001.
- [23] W. Pires and F. Neto, "Etude morphologique des nanocristaux de cellulose et application nanocomposites," no. January, 2017.
- [24] C. V. Raman, "A new radiation," *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*, vol. 37, no. 3, pp. 333–341, 1953.
- [25] M. Granström, "Cellulose Derivatives : Synthesis , Properties and Applications," no. May. p. 120, 2009.
- [26] E. C. Lengowski, G. Ines, and B. De Muniz, "Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity," pp. 185–194, 2013.
- [27] F. A. T. J. J. Vargas Lasso, * Pérezb, Y. V. Talero, Suárezc and L. R. C. Caballerod, "Determinación de acrilamida en el procesamiento de la panela por cromatografía líquida," vol. 5, no. 2, pp. 99–105, 2014.
- [28] F. I. F. D. FROM, A. U. F. C. D. WATER, and J. A. S. SYRUPS, "Industrias alimentarias. floculantes derivados de la acrilamida utilizados en la clarificación del agua potable y de los jugos y jarabes de la caña de azúcar," 1994.
- [29] F. Home, 3 Medical Devices, 4 Databases, and 5, "CFR - Code of Federal Regulations Title 21 The information on this page is current as of April 1 2017 .," pp. 7–8, 2017.
- [30] C. Organismos *et al.*, "COMISIÓN DEL CODEX ALIMENTARIUS," pp. 1–5, 2015.
- [31] L. Fao, "Mejorando la producción de panela en Colombia," vol. 1, pp. 1–6, 2017.
- [32] S. M. de la Rosa, "Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos," 2015.
- [33] S. M. L. Ticiane Taflick, Luana A. Schwendler and S. M. B. N. Rosa, Clara I.D. Bica, "Cellulose nanocrystals from acacia bark–Influence of solvent extraction," *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017.
- [34] V. P. C. Morán, J Analía Vazquez, "Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal - caracterización," no. 1, pp. 16–17, 2008.
- [35] Z. Khatri, G. Mayakrishnan, Y. Hirata, K. Wei, and I. Kim, "Cationic-cellulose nanofibers: Preparation and dyeability with anionic reactive dyes for apparel application," *Carbohydr. Polym.*, vol. 91, no. 1, pp. 434–443, 2013.
- [36] J. Sirviö, A. Honka, H. Liimatainen, J. Niinimäki, and O. Hormi, "Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent," vol. 86, pp. 266–270, 2011.
- [37] H. Tibolla, F. M. Pelissari, and F. C. Menegalli, "Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 59, no. 2, pp. 1311–1318, 2014.
- [38] J. Sirvio, U. Hyvakko, H. Liimatainen, J. Niinimaki, and O. Hormi, "Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 3, pp. 1293–1297, 2011.

- [39] A. Tejado, M. N. Alam, M. Antal, H. Yang, and T. G. M. van de Ven, "Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers," *Cellulose*, vol. 19, no. 3, pp. 831–842, 2012.
- [40] R. G. P. Viera, G. R. Filho, R. M. N. de Assunção, C. da Carla, J. G. Vieira, and G. S. de Oliveira, "Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose," *Carbohydr. Polym.*, vol. 67, no. 2, pp. 182–189, 2007.
- [41] D. Ciolacu, F. Ciolacu, and V. I. Popa, "AMORPHOUS CELLULOSE – STRUCTURE AND CHARACTERIZATION," vol. 45, pp. 13–21, 2011.
- [42] A. Moubarik, N. Grimi, and N. Boussetta, "Structural and thermal characterization of Moroccan sugar cane bagasse cellulose fibers and their applications as a reinforcing agent in low density polyethylene," *Compos. Part B Eng.*, vol. 52, pp. 233–238, 2013.
- [43] W. Wang, T. Liang, H. Bai, W. Dong, and X. Liu, "All cellulose composites based on cellulose diacetate and nanofibrillated cellulose prepared by alkali treatment," *Carbohydr. Polym.*, vol. 179, no. September 2017, pp. 297–304, 2018.
- [44] N. Tyagi and S. Suresh, "Production of cellulose from sugarcane molasses using *Gluconacetobacter intermedius* SNT-1: optimization & characterization," *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 71–80, 2016.
- [45] F. Prieto-García, E. Jiménez-Muñoz, O. A. Acevedo-Sandoval, R. Rodríguez-Laguna, R. A. Canales-Flores, and J. Prieto-Méndez, "Obtaining and Optimization of Cellulose Pulp from Leaves of Agave tequilana Weber Var. Blue. Preparation of Handmade Craft Paper," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 0, no. 0, pp. 1–17, 2018.
- [46] H. Yang, D. Chen, and T. G. M. van de Ven, "Preparation and characterization of sterically stabilized nanocrystalline cellulose obtained by periodate oxidation of cellulose fibers," *Cellulose*, vol. 22, no. 3, pp. 1743–1752, 2015.
- [47] L. Du, J. Wang, Y. Zhang, C. Qi, M. P. Wolcott, and Z. Yu, "A co-production of sugars , lignosulfonates , cellulose , and cellulose nanocrystals from ball-milled woods," *Bioresour. Technol.*, vol. 238, pp. 254–262, 2017.
- [48] H. Tibolla, F. M. Pelissari, and F. C. Menegalli, "Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 59, no. 2, pp. 1311–1318, 2014.
- [49] Y. Matsuzawa, M. Ayabe, J. Nishino, N. Kubota, and M. Motegi, "Evaluation of char fuel ratio in municipal pyrolysis waste," in *Fuel*, 2004, vol. 83, no. 11–12, pp. 1675–1687.
- [50] A. L. Torres, M. B. Roncero, J. F. Colom, F. I. J. Pastor, A. Blanco, and T. Vidal, "Effect of a novel enzyme on fibre morphology during ECF bleaching of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulps," *Bioresour. Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 135–140, 2000.
- [51] O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, and J. Bras, "Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances," vol. 93, pp. 2–25, 2016.
- [52] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, and B. Hinterstoisser, "Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose," *Vib. Spectrosc.*, vol. 36, no. 1, pp. 23–40, 2004.
- [53] S. Coseri *et al.*, "Erratum: One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in

- the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate (RSC Adv. (2015) 5 (85889-85897)),” *RSC Advances*, vol. 5, no. 117, p. 96927, 2015.
- [54] H. Kono, “Cationic flocculants derived from native cellulose: Preparation, biodegradability, and removal of dyes in aqueous solution,” *Resour. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 55–63, 2017.
 - [55] M. Szymańska-Chargot, J. Cybulska, and A. Zdunek, “Sensing the structural differences in cellulose from apple and bacterial cell wall materials by Raman and FT-IR Spectroscopy,” *Sensors*, vol. 11, no. 6, pp. 5543–5560, 2011.
 - [56] J. H. Wiley and R. H. Atalla, “Band assignments in the raman spectra of celluloses,” *Carbohydr. Res.*, vol. 160, no. C, pp. 113–129, 1987.
 - [57] K. Kavkler and A. Demšar, “Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 78, no. 2, pp. 740–746, 2011.
 - [58] L. M. Proniewicz, C. Paluszkiewicz, A. Wesełucha-Birczyńska, H. Majcherczyk, A. Barański, and A. Konieczna, “FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose,” in *Journal of Molecular Structure*, 2001, vol. 596, no. 1–3, pp. 163–169.
 - [59] K. Schenzel, H. Almlöf, and U. Germgård, “Quantitative analysis of the transformation process of cellulose I → cellulose II using NIR FT Raman spectroscopy and chemometric methods,” *Cellulose*, vol. 16, no. 3, pp. 407–415, 2009.
 - [60] R. G. P. Viera, G. R. Filho, R. M. N. de Assunção, C. da Carla, J. G. Vieira, and G. S. de Oliveira, “Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose,” *Carbohydr. Polym.*, 2007.
 - [61] A. Kaboorani and B. Riedl, “Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant,” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 65, pp. 45–55, 2015.
 - [62] D. M. Panaitescu, A. N. Frone, and I. Chiulan, “Nanostructured biocomposites from aliphatic polyesters and bacterial cellulose,” *Ind. Crops Prod.*, 2016.

8. ANEXOS

Proceso de producción de panela en la finca Buena Vista en el municipio de Santana Boyacá.



Figura 25. Trapiche utilizado para la molienda de la caña de azúcar para el proceso de panela en la finca Buena Vista



Figura 26. A) Balso utilizado en la clarificación de jugo de panela en trapiches artesanales en el municipio de Santana, Boyacá, en la fina Buena vista, B) macerado en agua y listo para su uso en el proceso de panela.



Figura 27. Hornillas de calentamiento en los tres pasos de adición del floculante balso a el jugo de panela A) jugo de panela a temperatura ambiente salido del trapiche; B) primera adición del floculante (balso) a una temperatura de 50°C; C) Segunda adición del floculante (balso) y remoción de cachaza en el jugo de Panela a una temperatura de 70-80°C.



Figura 28. A) Jugo en el proceso de batido después de su clarificación; B) evaporación y concentración del jugo; C) punteo y batido; D) moldeo y producto final (panela)



Figura 29. A) Bagazo de caña de azúcar utilizado como combustible para el calentamiento de las hornillas en el proceso de panela; B) cachaza extraída de los jugos de caña de azúcar en el proceso de clarificación y utilizada como alimento para los animales (mulas).

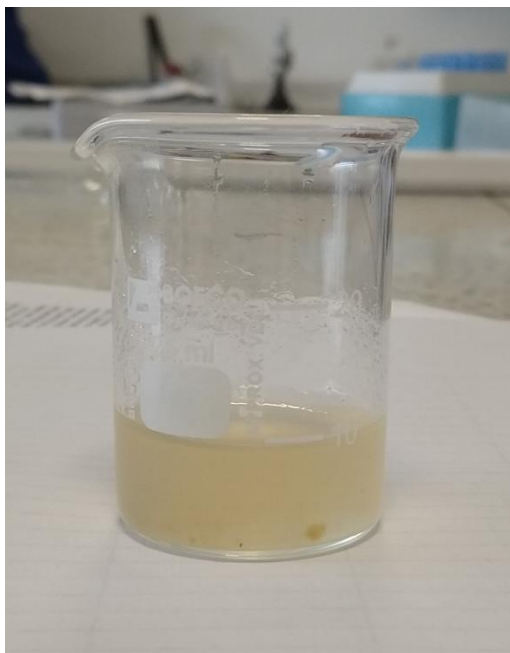


Figura 30. Biofloculante CDAC utilizado en la clarificación de jugos de caña en el laboratorio de Química y Tecnología de Alimentos GIQTA

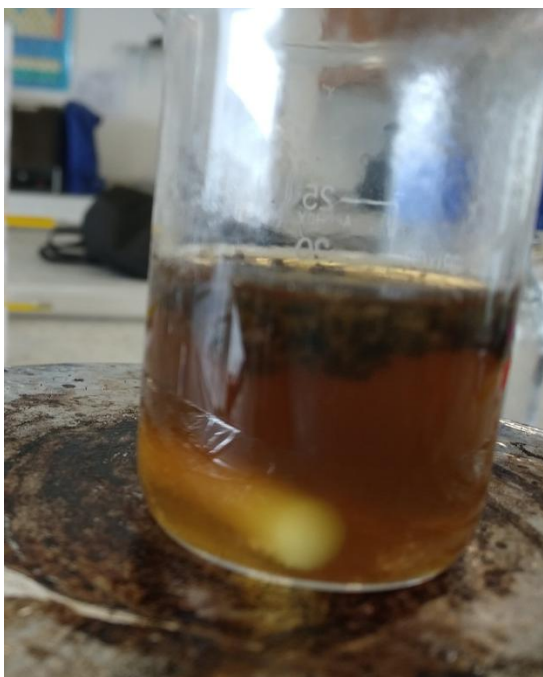


Figura 31. Jugo clarificado con CDAC laboratorio de Química y Tecnología de Alimentos GIQTA

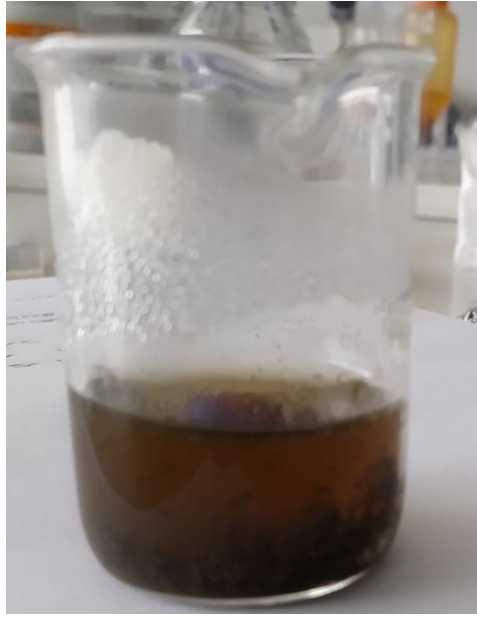


Figura 32. Jugo clarificado con poliacrilamida laboratorio de Química y Tecnología de Alimentos GIQTA